



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química

Fernando Henrique Marques

Análise Termodinâmica da Síntese de Fischer-Tropsch Utilizando Métodos de Otimização Global

Campinas

2018

Fernando Henrique Marques

**Análise Termodinâmica da Síntese de
Fischer-Tropsch Utilizando Métodos de Otimização
Global**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno Fernando Henrique Marques, e orientada pelo Prof. Dr. Reginaldo Guirardello.

Campinas

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 1646929

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6381-194>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

M348a Marques, Fernando Henrique, 1992-
Análise termodinâmica da síntese de fischer-tropsch utilizando métodos de otimização global / Fernando Henrique Marques. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Reginaldo Guirardello.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Otimização global. 2. Programação não-linear. 3. Síntese de Fischer-Tropsch. 4. Equação de estado. I. Guirardello, Reginaldo, 1961-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Thermodynamic analysis of fischer-tropsch synthesis using global optimization methods

Palavras-chave em inglês:

Global optimization

Nonlinear programming

Fischer-Tropsch synthesis

Equation of state

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Reginaldo Guirardello [Orientador]

Luís Fernando Mercier Franco

Rita Maria de Brito Alves

Data de defesa: 12-07-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Fernando Henrique Marques e
aprovada em 12 de julho de 2018 pela banca examinadora constituída pelos
professores:

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello
Orientador

**Prof. Dr. Luís Fernando Mercier
Franco**
Faculdade de Engenharia Química/Unicamp
- Membro

Profa. Dra. Rita Maria de Brito Alves
Escola Politécnica/USP - Membro

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de
vida acadêmica do aluno.

*Este trabalho é dedicado às crianças adultas que,
quando pequenas, sonharam em se tornar cientistas.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por permitir que eu chegasse até esta etapa do meu sonho, estando sempre comigo, e fazendo-me vê-Lo nas coisas mais simples. Sou eternamente grato!

Quero agradecer também aos meus pais, Benedita e Edgar, por todo amor, apoio e conselhos, em todos momentos. Tudo que sou hoje, devo à eles.

Ao meu irmão Rogério, por estar sempre comigo, e compartilhar bons momentos em família.

Ao Prof. Dr. Reginaldo Guirardello, por todo apoio, respeito e profissionalismo nesta pesquisa. Obrigado por me confiar este trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Simulação e Otimização de Processos Químicos: Thatyana, Fernando, Lucas, Luan, Bárbara, Henrique, Kelvin e Daison pelas aprendizagens e conversas.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Leandro Bonifácio, por ter me incentivado a entrar no mestrado. E, também, por ter confiado em mim, dando uma oportunidade de fazer iniciação científica na CNEN, durante a graduação.

Aos meus amigos, que ganhei desde a infância em Santo Antônio do Jardim, durante a graduação, a iniciação científica na CNEN, e aqui em Campinas, por estarmos sempre juntos, apesar da distância. A caminhada torna-se mais fácil na presença de vocês.

A toda comunidade da Faculdade de Engenharia Química, professores, alunos e demais colaboradores. Foi muito oportuno este período de mestrado com vocês.

Aos Professores Dr. Luís Fernando Mercier Franco e Dra. Rita Maria de Brito Alvez, por aceitarem participar como membros da banca examinadora de mestrado.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro para o desenvolvimento da pesquisa.

*“Não vos amoldeis às estruturas deste mundo,
mas transformai-vos pela renovação da mente,
a fim de distinguir qual é a vontade de Deus:
o que é bom, o que Lhe é agradável, o que é perfeito.
(Bíblia Sagrada, Romanos 12, 2)*

RESUMO

A produção de combustíveis a partir de fontes renováveis tem ganhado atenção nas últimas décadas devido a fatores ambientais e socio-econômicos. A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) destaca-se como uma alternativa para conversão *gas-to-liquid*, permitindo a transformação de gás de síntese (H_2 e CO), produzido a partir de biomassa (ou carvão e gás natural) em uma variedade de produtos. A SFT é um processo catalítico que gera uma mistura de hidrocarbonetos, tais como olefinas leves, ceras, gasolina, diesel, nafta e álcoois. As condições operacionais (temperatura, pressão, composição do gás de síntese e composição do catalisador) influenciam a formação dos produtos no processo de Fischer-Tropsch (FT). A modelagem termodinâmica de tal sistema pode ser efetuada através de cálculos de equilíbrio químico e de fases, utilizando a minimização global da energia livre de Gibbs. Desse modo, a compreensão deste sistema, a partir de um modelo termodinâmico, foi formulada como um problema de otimização. Algumas restrições devem ser consideradas, como a não negatividade das quantidades das espécies químicas e o balanço material. Além disso, o efeito do catalisador é levado em conta nessas limitações, de modo que somente certas reações são permitidas. Assim, a proposta deste trabalho foi realizar uma avaliação do cálculo de equilíbrio químico e de fases de uma mistura de gás de síntese e hidrocarbonetos utilizando equações de estado, com o objetivo de determinar a composição de produtos e das fases formadas na SFT. Para isso, foi utilizada a metodologia da minimização da energia de Gibbs, empregando a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) no cálculo das fugacidades. O efeito do catalisador foi considerado através das restrições de balanço material. O cálculo termodinâmico foi desenvolvido como um problema de otimização, através de programação não-linear, utilizando o *software* GAMS. Inicialmente, foi realizada a implementação das equações cúbicas de estado (PR e SRK) como programação não-linear na modelagem matemática para o equilíbrio de fases. Após a validação da metodologia, o modelo foi estendido ao equilíbrio químico e de fases combinados para a SFT. Nessa etapa, foi avaliado o efeito das condições de operação. Por fim, foi realizada uma análise termodinâmica propondo a utilização do dióxido de carbono gerado na SFT para minimizar a emissão deste gás.

Palavras-chave: Otimização; Programação Não-Linear; Síntese de Fischer-Tropsch; Minimização da Energia de Gibbs; Equação Cúbica de Estado; GAMS.

ABSTRACT

The production of fuels from renewable sources has gained attention in recent decades due to environmental and socioeconomic factors. The Fischer-Tropsch synthesis (FTS) stands out as an alternative to gas-to-liquid technology, allowing the conversion of synthesis gas (H_2 and CO), produced from biomass (or coal and natural gas) into a variety of products. FTS is a catalytic process that generates a mixture of hydrocarbons such as light olefins, waxes, gasoline, diesel, naphtha, and alcohols. The operating conditions (temperature, pressure, synthesis gas composition, and catalyst composition) influence the formation of the products in the Fischer-Tropsch (FT) process. The thermodynamic modeling of such a system can be carried out through chemical and phase equilibrium calculations, using the overall Gibbs energy minimization. Thus, the understanding of this system from a thermodynamic model was formulated as an optimization problem. Some constraints must be considered, such as the non-negativity of the quantities of the chemical species and the material balance. In addition, the effect of the catalyst is taken into account in these limitations, so that only certain reactions are allowed. Thus, the purpose of this work was to perform an evaluation of the chemical and phase equilibrium calculation of a mixture of synthesis gas and hydrocarbons using equations of state, to determine the composition of products and phases formed in the FTS. For this, the Gibbs free energy minimization methodology was used, using the Soave-Redlich-Kwong (SRK) equation of state in the calculation of fugacities. The effect of the catalyst was considered through material balance constraints. The thermodynamic model was developed as an optimization problem, through nonlinear programming, using GAMS software. Initially, the implementation of cubic equations of state (PR and SRK) was performed as nonlinear programming in mathematical modeling for phase equilibrium. After validation of the methodology, this model was extended to the chemical and phases equilibrium combined for the FTS. In this stage the effect of the operating conditions were evaluated. Finally, a thermodynamic analysis is presented proposing the use of the carbon dioxide generated in the SFT to minimize the emission of this gas.

Keywords: Optimization; Nonlinear Programming; Fischer-Tropsch Synthesis; Gibbs Energy Minimization; Cubic Equation of State; GAMS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma da síntese de Fischer-Tropsch	20
Figura 2 – Variação do preço do petróleo	22
Figura 3 – Reator multitubular de leito fixo	29
Figura 4 – Reator de leito de lama	30
Figura 5 – Reator de leito fluidizado circulante	32
Figura 6 – Reator de leito fluidizado fixo	33
Figura 7 – Mecanismo de formação de alcanos na SFT	35
Figura 8 – Distribuição dos produtos em função da probabilidade de crescimento .	36
Figura 9 – Seletividade de ceras em função da razão molar de H_2/CO	42
Figura 10 – Fluxograma de uma refinaria do processo de FT	43
Figura 11 – Região factível de um problema de otimização contendo duas variáveis independentes e cinco restrições	46
Figura 12 – Função de uma variável independente com dois máximos locais: (a) máximo global (e máximo local); (b) máximo local	47
Figura 13 – Conjuntos convexo e não convexo	48
Figura 14 – Função convexa	49
Figura 15 – Rotina de cálculo para o equilíbrio termodinâmico da síntese de Fischer-Tropsch	79
Figura 16 – Predição do equilíbrio de fases para uma mistura de hidrocarbonetos a $T = 288\text{ K}$ e $P = 1,01325\text{ bar}$, utilizando as equações de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong em comparação com dados experimentais obtidos em Jaubert, Avaullee e Souvay (2002)	82
Figura 17 – Predição do equilíbrio de fases para uma mistura de hidrocarbonetos a $T = 367,05\text{ K}$ e $P = 32,2\text{ bar}$, utilizando as equações de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong em comparação com dados experimentais obtidos em Jaubert, Avaullee e Souvay (2002)	83
Figura 18 – Conversão de monóxido de carbono para a razão molar de H_2/CO inicial $= 1/2$ para diferentes condições de temperatura e pressão	85
Figura 19 – Rendimento de H_2 em HC para diferentes razões molares de H_2/CO na alimentação, na temperatura de 500 K e pressão de 10 bar	86
Figura 20 – Porcentagem (em mols) de água formada no equilíbrio termodinâmico da SFT para na temperatura de 500 K e pressão de 10 bar	87
Figura 21 – Efeitos da temperatura, pressão e razão molar inicial de H_2/CO na formação de $C_2 - C_4$	89

Figura 22 – Efeitos da temperatura, pressão e razão molar inicial de H_2/CO na formação de C_{5+}	91
Figura 23 – Relação da fração molar de C_{5+} e da fase líquida orgânica formada no equilíbrio termodinâmico	96
Figura 24 – Efeito da razão molar inicial de H_2/CO no rendimento de CO_2 para $T = 400\text{ K}$ e $P = 10\text{ bar}$	97
Figura 25 – Distribuição dos HC produzidos na SFT para diferentes razões molares iniciais de H_2/CO , na temperatura de 500 K e pressão de 10 bar	99
Figura 26 – Efeito da temperatura e pressão na probabilidade de crescimento de cadeia (α) para diferentes composições iniciais de H_2/CO	100
Figura 27 – Distribuição dos HC produzidos na SFT na temperatura de $573,15\text{ K}$ e pressão de $14,8\text{ bar}$	101
Figura 28 – Influência da temperatura na distribuição dos HC produzidos na SFT na pressão de $14,8\text{ bar}$ e razão molar de $H_2/CO = 1/2$	102
Figura 29 – Influência da pressão na distribuição dos HC produzidos na SFT na temperatura de 600 K e razão molar de $H_2/CO = 1/2$	103
Figura 30 – Influência da formação de CO_2 na SFT, utilizando CO_2 como co-reagente, para a temperatura de 550 K e pressão de $14,8\text{ bar}$	106
Figura 31 – Efeito da adição de CO_2 como co-reagente na distribuição dos produtos de FT, para a temperatura de 550 K e pressão de $14,8\text{ bar}$	107
Figura 32 – Influência da temperatura e da composição inicial de $H_2:CO:CO_2$ para: (a) monóxido de carbono; (b) dióxido de carbono; (c) água; e (d) metano, na pressão de $14,8\text{ bar}$ para SFT	108
Figura 33 – Efeito da temperatura e da razão de H_2/CO_2 na conversão de CO_2 no equilíbrio termodinâmico para diferentes pressões: (a) 1 bar ; (b) 20 bar ; (c) 50 bar ; (d) 100 bar	109
Figura 34 – Efeito da temperatura e pressão na formação de CH_4 no equilíbrio termodinâmico para diferentes razões molares iniciais: (a) $H_2/CO_2 = 1/2$; (b) $H_2/CO_2 = 1/1$; (c) $H_2/CO_2 = 2/1$; (d) $H_2/CO_2 = 3/1$	111
Figura 35 – Efeito da temperatura e pressão na formação de CO no equilíbrio termodinâmico para diferentes razões molares iniciais: (a) $H_2/CO_2 = 1/2$; (b) $H_2/CO_2 = 1/1$; (c) $H_2/CO_2 = 2/1$; (d) $H_2/CO_2 = 3/1$	112
Figura 36 – Efeito da temperatura e da razão de H_2/CO_2 na formação de H_2O no equilíbrio termodinâmico para diferentes pressões: (a) 1 bar ; (b) 20 bar ; (c) 50 bar ; (d) 100 bar	113
Figura 37 – Efeito da temperatura e da razão de H_2/CO_2 na conversão de H_2 no equilíbrio termodinâmico para diferentes pressões: (a) 1 bar ; (b) 20 bar ; (c) 50 bar ; (d) 100 bar	114
Figura 38 – Fluxograma do processo de conversão de CO_2 em CO para a SFT	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Plantas Comerciais da SFT	23
Tabela 2 – Principais reatores de Fischer-Tropsch e suas características	28
Tabela 3 – Principais características dos catalisadores de Fe e Co utilizados na SFT	37
Tabela 4 – Influência das condições de operação de FT na seletividade dos produtos	41
Tabela 5 – Relação entre a função $f(\mathbf{x})$ e a matriz Hessiana $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ para o critério de convexidade e concavidade	50
Tabela 6 – Técnicas de otimização não-linear com restrições	52
Tabela 7 – Parâmetros e fórmulas para as equações cúbicas de estado de SRK e PR	67
Tabela 8 – Estimativas iniciais e resultados da validação do modelo termodinâmico	81
Tabela 9 – Comportamento da água formada no equilíbrio termodinâmico da SFT na razão molar de H_2/CO na entrada = 2/1 em diferentes temperaturas e pressões	88
Tabela 10 – Efeito da temperatura e pressão no equilíbrio de fases para razão molar de H_2/CO na entrada igual a 1/2	93
Tabela 11 – Efeito da temperatura e pressão no equilíbrio de fases para razão molar de H_2/CO na entrada igual a 1/1	93
Tabela 12 – Efeito da temperatura e pressão no equilíbrio de fases para razão molar de H_2/CO na entrada igual a 2/1	94
Tabela 13 – Efeito da temperatura e pressão no equilíbrio de fases para razão molar de H_2/CO na entrada igual a 3/1	95
Tabela 14 – Probabilidade de crescimento de cadeia (α) para diferentes temperaturas e pressões na razão de $\text{H}_2/\text{CO} = 1/2$	103
Tabela 15 – Composição inicial de cada componente de acordo com o banco de dados disponível em Jaubert, Avaullee e Souvay (2002), para validação do modelo termodinâmico no equilíbrio de fases	129
Tabela 16 – Predição do equilíbrio de fases para uma mistura de hidrocarbonetos a $T = 288 \text{ K}$ e $P = 1,01325 \text{ bar}$, utilizando as equações de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong em comparação com dados experimentais obtidos em Jaubert, Avaullee e Souvay (2002)	130
Tabela 17 – Predição do equilíbrio de fases para uma mistura de hidrocarbonetos a $T = 367,05 \text{ K}$ e $P = 32,2 \text{ bar}$, utilizando as equações de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong em comparação com dados experimentais obtidos em Jaubert, Avaullee e Souvay (2002)	131
Tabela 18 – Comportamento da água formada no equilíbrio termodinâmico da SFT na razão molar de H_2/CO na entrada = 1/1 em diferentes temperaturas e pressões	132

Tabela 19 – Comportamento da água formada no equilíbrio termodinâmico da SFT na razão molar de H_2/CO na entrada = 3/1 em diferentes temperaturas e pressões	132
Tabela 20 – Resultados do balanço de massa e de energia para as correntes e equi- pamentos do fluxograma do processo de conversão de CO_2 em CO para a SFT	134
Tabela 21 – Energias de Gibbs e entalpias de formação a 298,15 K das espécies . .	137
Tabela 22 – Constante de Henry para a solubilidade de água ¹	138
Tabela 23 – Propriedades críticas das espécies	138
Tabela 24 – Calor específico para gás ideal das espécies puras ¹ - Cp_i^{gi}	139
Tabela 25 – Parâmetros da equação de Antoine ²	139

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	19
3.1	Introdução a síntese de Fischer-Tropsch	19
3.2	Contexto histórico e desenvolvimento do mercado	20
3.3	Produção do gás de síntese	23
3.3.1	Gaseificação de carvão	23
3.3.2	Conversão de gás natural	24
3.3.3	Gaseificação de biomassa	26
3.4	Reatores de Fischer-Tropsch	27
3.4.1	Reatores de leito fixo	28
3.4.2	Reatores de leito de lama	30
3.4.3	Reator de leito fluidizado circulante	31
3.4.4	Reator de leito fluidizado fixo	32
3.5	A química da síntese Fischer-Tropsch	33
3.6	Catalisadores de Fischer-Tropsch	36
3.6.1	Catalisador de ferro	38
3.6.2	Catalisador de cobalto	39
3.6.3	Desativação de catalisador	39
3.7	Seletividade e condições de operação de Fischer-Tropsch	40
3.7.1	Temperatura	40
3.7.2	Pressão	41
3.7.3	Razão molar de H_2/CO	42
3.8	Produtos de Fischer-Tropsch	42
4	FUNDAMENTOS DE OTIMIZAÇÃO	45
4.1	Conceitos de otimização	45
4.2	Programação não-linear (PNL)	50
4.3	GAMS (<i>General Algebraic Modeling System</i>)	53
4.4	O método do Gradiente Reduzido Generalizado (GRG)	54
5	METODOLOGIA	55
5.1	Equilíbrio termodinâmico	55
5.2	Energia livre de Gibbs	57

5.3	Formulação de equilíbrio termodinâmico para modelo ideal (Lei de Raoult)	61
5.4	Modelo termodinâmico baseado em um ambiente orientado a equação	62
5.5	Equações Cúbicas de Estado	66
5.5.1	Seleção das raízes da equação cúbica de estado	68
5.6	Cálculo de equilíbrio de fases para sistemas sólido-líquido-líquido-vapor	69
5.6.1	Formação de fase sólida	70
5.7	Minimização da energia livre de Gibbs com reação química	71
5.8	Rotina de cálculo e estrutura do modelo	73
5.8.1	Minimização da energia de Gibbs para o modelo ideal	73
5.8.2	Validação do modelo de equações cúbicas de estado	74
5.8.3	Minimização da energia de Gibbs para o modelo real	76
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO - ESTUDO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES PARA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH . .	80
6.1	Validação do modelo	80
6.2	Avaliação do efeito da temperatura, pressão e razão molar inicial de reagentes no equilíbrio químico e de fases na síntese de Fischer-Tropsch	84
6.2.1	Conversão de monóxido de carbono e hidrogênio	85
6.2.2	Rendimento de hidrogênio em hidrocarbonetos	86
6.2.3	Percentual de água formada no equilíbrio termodinâmico	87
6.2.4	Percentual de hidrocarbonetos leves formados no equilíbrio termodinâmico ($C_2 - C_4$)	88
6.2.5	Percentual de C_{5+} formado no equilíbrio termodinâmico	90
6.2.6	Estudo do equilíbrio de fases	92
6.2.7	Rendimento de CO_2 na síntese de Fischer-Tropsch	95
6.3	Distribuição dos produtos de Fischer-Tropsch	98
6.3.1	Efeito da razão molar de H_2/CO	98
6.3.2	Efeito da temperatura e pressão	101
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO - USO DE DIÓXIDO DE CARBONO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	105
7.1	Reciclo de CO_2 na síntese de Fischer-Tropsch	105
7.2	Conversão de dióxido de carbono em monóxido de carbono	108
7.3	Processo geral da síntese de Fischer-Tropsch e conversão de dióxido de carbono	115
8	CONCLUSÕES	117

REFERÊNCIAS	119
-----------------------	-----

APÊNDICES	128
-----------	-----

APÊNDICE A – RESULTADOS OBTIDOS NA VALIDAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO	129
---	-----

APÊNDICE B – RESULTADOS DA FORMAÇÃO DE ÁGUA NO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO PARA A SFT .	132
---	-----

APÊNDICE C – RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE FT	133
---	-----

ANEXOS	136
--------	-----

ANEXO A – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DAS ESPÉ- CIES PURAS	137
---	-----

A.1	Energias de Gibbs e entalpias de formação das espécies	137
A.2	Constante de Henry para solubilidade em água	138
A.3	Propriedades críticas das espécies químicas	138
A.4	Calor específico das espécies químicas	139
A.5	Parâmetros da equação de Antoine	139

1 INTRODUÇÃO

O processo de Fischer-Tropsch (FT) é uma tecnologia industrial que converte gás de síntese (H_2 e CO) em uma mistura complexa de hidrocarbonetos e compostos oxigenados. Dentre os produtos de Fischer-Tropsch, destacam-se olefinas leves, álcoois, parafinas, diesel, nafta, gasolina, entre outros. O gás de síntese para o processo de FT pode ser obtido a partir de diferentes matérias primas, tais como carvão, gás natural ou biomassa. A síntese de Fischer-Tropsch a partir da biomassa mostra-se como uma alternativa limpa para produção de combustíveis, podendo suprir as necessidades futuras do setor petroquímico (POUR et al., 2010; AZIZI et al., 2014).

A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é um processo catalítico, particularmente complexo, em que uma série de reações diferentes são combinadas a um único mecanismo: (i) reações irreversíveis de Fischer-Tropsch, produzindo hidrocarbonetos; (ii) algumas reações de equilíbrio entre CO, CO_2 , CH_4 e C; (iii) e reação como a de deslocamento de gás de água (WGS) e equilíbrio de Boudouard também estão presentes (IM-ORB; SIMASATITKUL; ARPORNWICHANOP, 2016).

Os hidrocarbonetos gerados na SFT possuem alta qualidade, pois contém baixos teores de produtos aromáticos e conteúdo de enxofre, em comparação aos produtos derivados do petróleo. A formação dos produtos depende das condições em que o processo ocorre, bem como do tipo de catalisador. Os principais catalisadores comercialmente empregados são a base de ferro e a base de cobalto. De acordo com Kölbel e Ralek (1980), Laan e Beenackers (1999b), Pour et al. (2010), numerosos estudos foram realizados ao longo das últimas décadas para o desenvolvimento de catalisadores de ferro e cobalto mais ativos e com maior seletividade.

O processo de FT é altamente exotérmico, podendo ser bifásico (gás e sólido) ou trifásico (gás, líquido e sólido). No processo trifásico, o catalisador sólido é submerso em um líquido através do qual o gás se difunde até os sítios ativos do catalisador (KARIMI; RAHMANI; MOQADAM, 2012).

De acordo com Mogalicherla, Elmalik e Elbashir (2012) poucos estudos relatam o desenvolvimento de modelos de transporte para determinar o perfil de concentração dos reagentes e produtos da SFT, devido à complexidade dos mecanismos de reação. Os modelos de transferência de massa são baseados nos modelos simplificados da cinética da reação de FT, sendo, portanto, modelos limitados (POST et al., 1989; MADON; ENRIQUE, 1994). A existência de três fases durante a síntese de Fischer-Tropsch torna a modelagem do sistema ainda mais complexa, de um ponto de vista termodinâmico.

É necessária uma compreensão melhor das limitações do processo de FT. A partir

disso é possível melhorar a seletividade dos produtos que contêm maior valor de mercado. Por isso vários estudos de modelagem vêm sendo feitos para entender melhor os mecanismos de reação, as propriedades de transporte, o melhor desempenho de reatores, assim como a termodinâmica da SFT (WANG et al., 2003; RAHIMPOUR; ELEKAEI, 2009b; HALLAC et al., 2015).

A distribuição dos produtos formados na SFT, geralmente, é descrita por modelos cinéticos. Uma abordagem baseada no equilíbrio termodinâmico pode ser utilizada para descrever o comportamento da síntese de Fischer-Tropsch. Esta abordagem é mais simples que os modelos cinéticos que são, muitas vezes, bastante complexos (NORVAL, 2008). De acordo com Norval e Phillips (1990), muitos autores concluíram que o equilíbrio termodinâmico global não é alcançado na SFT, e que a formação de metano é predominante no equilíbrio global.

Diferentes fatores influenciam a composição do produtos de FT, por exemplo, o tipo de catalisador, o tipo de reator e as condições operacionais (temperatura, pressão e a composição do gás de síntese). Farias et al. (2007) destacam que temperaturas baixas (240 °C) e pressões altas (30 atm) favorecem a seletividade de hidrocarbonetos de cadeias longas, na fase líquida. Enquanto que altas temperaturas favorecem a formação de hidrocarbonetos mais leves. Porém quando a análise é baseada em um modelo termodinâmico, deve-se restringir a formação de metano, representando o efeito do catalisador no sistema (RAJE; INGA; DAVIS, 1997).

A partir disso, é necessário um estudo do equilíbrio químico e de fases da síntese de Fischer-Tropsch para compreender melhor o processo. Deve-se considerar a possibilidade da existência de três fases no sistema: fase gasosa, líquida e sólida. Para determinar as condições de equilíbrio químico e de fases, pode-se utilizar a técnica de minimização da energia de Gibbs, adicionando algumas restrições, como por exemplo a formação de hidrocarbonetos lineares, e a não formação de metano (FREITAS; GUIRARDELLO, 2015a).

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi determinar as condições de operação mais favoráveis e a composição das fases a partir de uma análise termodinâmica, empregando métodos de otimização global. É utilizado o método da minimização da energia livre de Gibbs para calcular as condições de equilíbrio químico e de fases do sistema de Fischer-Tropsch.

O modelo termodinâmico considera as fases líquida orgânica, líquida aquosa, gasosa e sólido (carbono sólido), visando melhorar o entendimento do processo Fischer-Tropsch sob a ótica da termodinâmica. O efeito do catalisador é considerado pela restrição dos produtos que podem ser formados, uma vez que o sistema real não se encontra em equilíbrio termodinâmico.

Os outros objetivos do trabalho foram:

- Empregar um modelo termodinâmico, utilizando as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson por meio de programação não-linear; e determinar qual modelo se adéqua melhor à distribuição dos produtos de Fischer-Tropsch;
- Implementar as equações cúbicas de estado na modelagem matemática como programação não-linear para determinar o equilíbrio químico e de fases combinados;
- Realizar análise de sensibilidade para avaliar os efeitos de temperatura e pressão na composição dos produtos;
- Realizar análise termodinâmica da reação reversa de deslocamento de água (RWGS);
- Apresentar, de maneira simplificada, um processo para reutilização de dióxido de carbono na SFT.

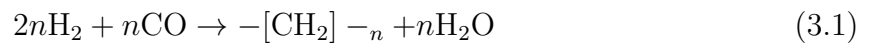
Foi utilizada programação não-linear, empregando o solver CONOPT3 do *software* GAMS para realizar este trabalho. Os usos de tais técnicas de otimização global permitem determinar as condições mais favoráveis de equilíbrio, as fases presentes e a composição, sem ter que pressupor quais fases se formarão.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

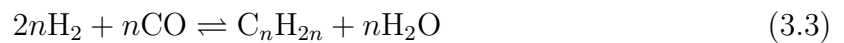
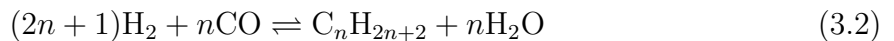
3.1 Introdução a síntese de Fischer-Tropsch

A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é um processo que converte gás de síntese em uma vasta gama de hidrocarbonetos (álcoois, olefinas e alcanos). Trata-se de uma reação catalítica, sendo que o principal interesse é a formação de combustíveis líquidos, como diesel e gasolina. As principais plantas que empregam a SFT utilizam a reforma de metano (CH_4) e a gaseificação de carvão para obtenção do gás de síntese (DRY, 2002).

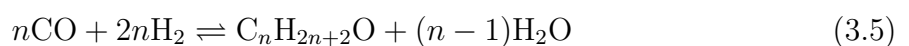
A síntese de Fischer-Tropsch foi descoberta em 1923 pelos químicos Franz Fischer, Hans Tropsch, e Helmut Pichler. Através da reação de monóxido de carbono e hidrogênio, utilizando catalisador de cobalto, conseguiram formar hidrocarbonetos pesados (DRY, 2002). A SFT é considerada uma reação de polimerização, pois os reagentes são adsorvidos na superfície catalítica, e dissociam-se, formando monômeros de CH_2 e água. Os monômeros, por sua vez, ligam-se uns aos outros, de forma a propagar o crescimento de cadeias de hidrocarbonetos (LAAN; BEENACKERS, 1999a). A propagação da cadeia continua até chegar um momento em que ela para, e ocorre a dessorção do produto (AIL; DASAPPA, 2016). A reação de crescimento da cadeia é descrita de acordo com a Equação (3.1) :



De maneira mais simples, a propagação de cadeia resulta na formação de alcanos e alcenos, como pode ser visto nas Equações (3.2) e (3.3)



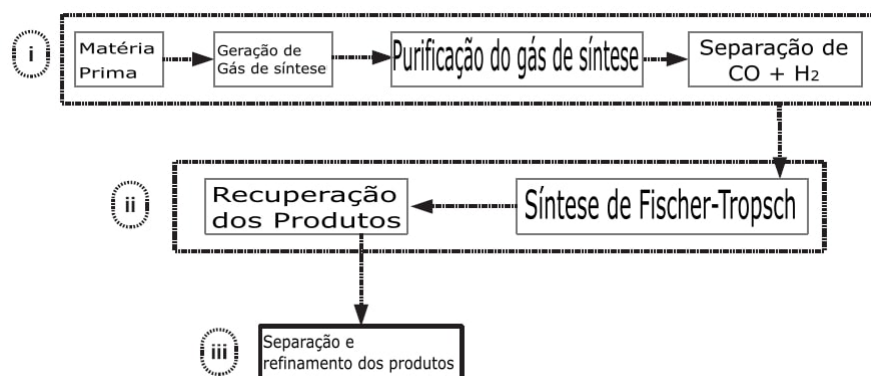
Porém há várias outras reações que ocorrem paralelamente a formação de hidrocarbonetos, por exemplo a formação de álcoois e a reação de deslocamento de gás água (*water-gas-shift*, WGS), de acordo com as Equações (3.4) e (3.5):



A composição dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch depende das condições de reação (pressão, temperatura, taxa de entrada dos reagentes) e do tipo de catalisador. Por exemplo, o catalisador de Fe favorece a reação de deslocamento de gás água, enquanto que o catalisador de Co é mais empregado para produção de hidrocarbonetos pesados, de cadeias longas (AIL; DASAPPA, 2016). Comercialmente, hidrocarbonetos lineares de cadeias longas, na fase líquida, são mais desejáveis que hidrocarbonetos leves, que constituem a fase gasosa. A seletividade dos produtos, portanto, depende das condições de operação adotadas no processo (STEYNBERG, 2004).

De acordo com Spath e Dayton (2003), o processo de Fischer-Tropsch pode ser dividido em 4 etapas: a geração do gás de síntese, a purificação do gás, a síntese de Fischer-Tropsch e a separação dos produtos. De uma forma geral, Vosloo (2001), Ail e Dasappa (2016) descrevem o processo de FT em 3 etapas (Figura 1): (i) a geração do gás de síntese, (ii) a conversão do monóxido de carbono e hidrogênio em hidrocarbonetos via SFT, e (iii) separação e refinamento dos produtos de FT em combustíveis.

Figura 1 – Fluxograma da síntese de Fischer-Tropsch



Fonte: Adaptado de Ail e Dasappa (2016)

3.2 Contexto histórico e desenvolvimento do mercado

O consumo de combustíveis tem aumentado cada vez mais. De acordo com o Balanço Energético Nacional (Empresa de Pesquisa Energética, 2016), o consumo de combustíveis líquidos no Brasil em 2015 foi de 377,3 milhões de litros por dia, enquanto que a produção de petróleo e gás natural de 2014 a 2015 aumentou 8,1% e 10,1%, respectivamente. No cenário mundial, a previsão é de que haverá um aumento na demanda total de energia de aproximadamente 1,6% ao ano, entre 2008 a 2035. O consumo de combustíveis fósseis ainda é predominante em relação aos combustíveis de fonte renovável, porém as fontes de energia renováveis vêm ganhando espaço no mercado (AIL; DASAPPA, 2016).

A biomassa apresenta-se como uma fonte de energia altamente sustentável, pois várias matérias-primas como resíduos de plantações agrícolas, bagaço de cana e resíduos de árvores podem ser utilizados para produção de energia e combustíveis. A conversão de biomassa em combustíveis líquidos (*Biomass to liquid* - BTL) é uma alternativa ao uso de combustíveis fósseis e na redução da emissão de dióxido de carbono (CO_2) (SWAIN; DAS; NAIK, 2011; AIL; DASAPPA, 2016).

Dentre os processos que podem ser empregados na tecnologia *Biomass to liquid*, destacam-se a pirólise rápida de biomassa, liqueificação de biomassa, transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel, produção de bioetanol a partir de resíduos de plantações agrícolas, e a geração de gás de síntese - uma mistura gasosa de monóxido de carbono e hidrogênio ($\text{CO} + \text{H}_2$) - para a produção de hidrocarbonetos através da síntese de Fischer-Tropsch (SWAIN; DAS; NAIK, 2011).

Somente em 1935 foi desenvolvido o primeiro reator de Fischer-Tropsch (leito fixo) para geração de combustíveis, e com capacidade de produção de 1×10^5 - $1,2 \times 10^5$ toneladas anuais de gasolina, diesel, óleo lubrificante, entre outros compostos químicos. Ele operava em pressão atmosférica ou em pressões entre 5 e 15 atm, e de 180-200 °C; além disso, cerca de 72% de sua produção era constituída de gasolina (STEYNBERG, 2004; AIL; DASAPPA, 2016).

Durante a Segunda Guerra Mundial, nove plantas de FT foram instaladas na Alemanha para suprir as necessidades energéticas do país. A capacidade anual era de 660×10^3 toneladas de combustíveis (STRANGES, 2007). A Sasol, empresa localizada na África do Sul, desenvolveu um reator de leito fluidizado circulante (CFB, do inglês *Circulating Fluidized Bed*), conhecido como "*Synthol reactor*". Hoje eles empregam reatores de leito fluidizado convencionais (SAS, *Sasol Advanced Synthol reactor*), com capacidade de produção de 20000 barris por dia, sendo que a Sasol produz o gás de síntese a partir da gaseificação de carvão (AIL; DASAPPA, 2016).

O catalisador de cobalto foi desenvolvido pelo químico Otto Roelen, enquanto que o catalisador a base de ferro foi desenvolvido por Fischer e Pichler. Esse último somente estabeleceu-se em escala industrial pela Sasol em 1955, já o catalisador de cobalto difundiu-se nas fábricas de combustíveis na Alemanha durante a segunda guerra mundial (DRY, 2002).

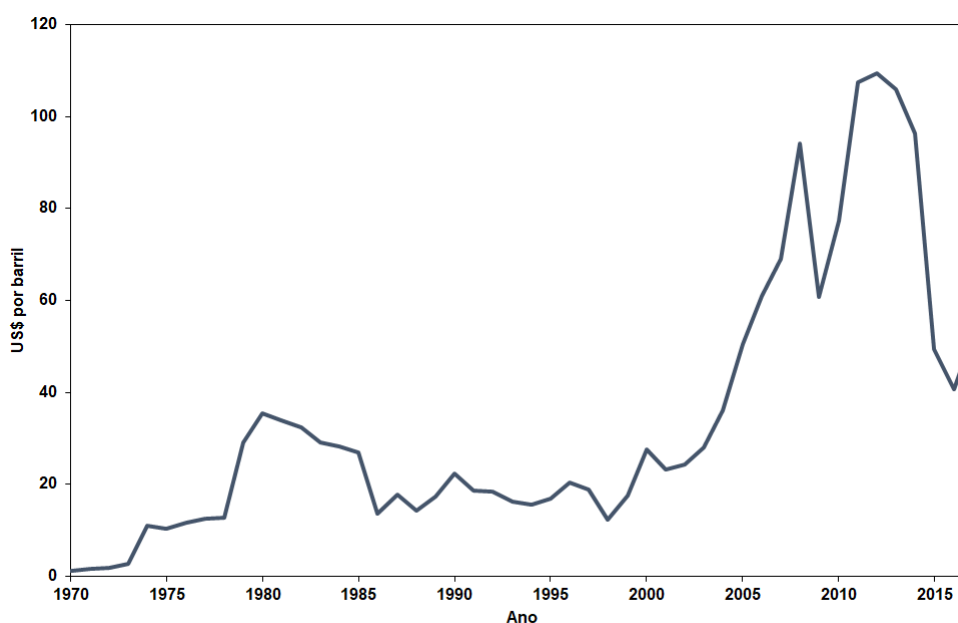
O grupo *Hydrocarbon Research*, entre 1946 e 1950, desenvolveu um reator de leito fluidizado de duas fases (gás e sólido), utilizando catalisador de ferro fundido, com temperatura de operação de 340 °C. Conhecido como Hydrocol, ele foi operado entre 1951 - 1957, no Texas, Estados Unidos. No entanto, devido ao baixo preço do petróleo, na época, o processo tornou-se inviável (STEYNBERG, 2004; AIL; DASAPPA, 2016).

Em meio a uma crise energética durante a década de 1970, empresas e governos

se juntaram para o desenvolvimento de pesquisas na área de combustíveis sintéticos nos Estados Unidos e Alemanha, o que gerou a construção de plantas pilotos de Fischer-Tropsch e gaseificação de carvão. Porém, logo que o preço do petróleo abaixou, estas plantas encerraram as atividades (STRANGES, 2007).

A grande quantidade de gás natural no Estados Unidos durante a década de 1990, fez com que as empresas Syntroleum, Exxon e Atlantic Richfield desenvolvessem plantas de Fischer-Tropsch, utilizando metano para produção de gás de síntese (STRANGES, 2007). Em 1993, a Shell na Malásia desenvolveu um reator de leito fixo utilizando o catalisador de cobalto suportado (STEYNBERG, 2004). A viabilidade econômica da implementação de um processo de geração de combustíveis a partir da síntese de Fischer-Tropsch depende, principalmente, do preço do petróleo, que oscilou muito entre os anos de 1970 a 2000 (DRY, 2002). A Figura 2 apresenta esta variação do preço do petróleo no período de 1970 a 2017 em dólares por barril.

Figura 2 – Variação do preço do petróleo



Fonte: Adaptado de [Organization of the Petroleum Exporting Countries \(2018\)](#)

A conversão de gás natural em gás de síntese para produção de combustíveis líquidos foi empregada por diferentes empresas no mundo; por exemplo, Qatar Petroleum no Catar, SasolChevron na Nigéria, entre outras, como pode ser visto na Tabela 1 (GUETTEL; KUNZ; TUREK, 2008).

A gaseificação de biomassa para geração de gás de síntese mostra-se como uma alternativa sustentável (SWAIN; DAS; NAIK, 2011). Isto porque os combustíveis formados na SFT são mais limpos em comparação aos combustíveis fósseis, contendo menos compostos aromáticos, enxofre e nitrogênio. A desvantagem da utilização de biomassa

Tabela 1 – Plantas Comerciais da SFT

Companhia	País	Capacidade (barris/dia)	Matéria-Prima	Data de início das atividades
Sasol	África do Sul	2500	Carvão	1955
Sasol	África do Sul	85000	Carvão	1980
Sasol	África do Sul	85000	Carvão	1982
MossGas	África do Sul	30000	Gás Natural	1992
Shell	Malásia	125000	Gás Natural	1993
Sasol/Qatar Petroleum	Catar	34000	Gás Natural	2006
Sasol Chevron	Nigéria	34000	Gás Natural	2007
Shell	Catar	140000	Gás Natural	2009

Fonte: Adaptado de [Guettel, Kunz e Turek \(2008\)](#)

para produzir gás de síntese está no processo de purificação do gás, pois cerca de 60 a 70% dos custos de uma planta de FT é destinado à purificação do gás de síntese para remoção de impurezas, que podem envenenar o catalisador durante a SFT ([DRY, 2002](#); [AIL; DASAPPA, 2016](#)).

A principal aplicação de biomassa ainda é na geração de energia elétrica e energia térmica, sendo recentes as pesquisas de gaseificação de biomassa para geração de combustíveis. Somente em 1996, que foi estabelecida a primeira planta de BTL pela empresa CHOREN, na Alemanha, com uma produção de 15000 toneladas por ano de biocombustível ([AIL; DASAPPA, 2016](#)). Ainda, a maioria das tecnologias e desenvolvimentos na utilização de biomassa para geração de combustíveis se restringe a trabalhos de pesquisas.

3.3 Produção do gás de síntese

O gás de síntese pode ser produzido de três maneiras: via gaseificação de carvão, conversão de gás natural e a gaseificação de biomassa. Ambas matérias-primas são fontes de grande quantidade de carbono. Se a matéria-prima contiver pouco hidrogênio, tal como o carvão, então é necessário obter hidrogênio a partir da quebra de moléculas de água. A conversão de gás natural é mais viável, devido à grande quantidade de hidrogênio associado ao metano ([STEYNBERG, 2004](#)). A umidade da biomassa aumenta a formação de hidrogênio, porém reduz a eficiência de gaseificação ([HU; YU; LU, 2012](#)).

3.3.1 Gaseificação de carvão

A conversão de carvão em gás de síntese é realizada em um gaseificador, através da combustão parcial do carvão em uma corrente contendo uma mistura de oxigênio e vapor de água. No sistema, primeiramente, o carvão é submetido à secagem para remoção de umidade; depois passa pelo processo de pirólise (decomposição de substâncias orgânicas

através do calor), produzindo gases, vapor de alcatrão, óleos e resíduos de carvão sólido. Os resíduos sólidos são gaseificados e, sucessivamente, todos os gases sofrem a combustão, ocorrendo uma série de reações ([AASBERG-PETERSEN et al., 2004](#)). As principais reações são listadas pelas Equações (3.6), (3.7), (3.8) e (3.9).



De acordo com [Dry \(2002\)](#) e [Aasberg-Petersen et al. \(2004\)](#), a gaseificação de carvão deve acontecer em altas temperaturas, para favorecer a produção de CO e H₂, consequentemente, diminuindo a formação de CH₄, CO₂ e H₂O. Compostos contendo enxofre, nitrogênio e amônia são formados durante a conversão de carvão, sendo que são compostos indesejáveis. Após a gaseificação, os produtos são resfriados e passam por um processo de purificação, para retirar as impurezas.

A Sasol foi a primeira empresa a implementar a gaseificação de carvão para produção de gás de síntese. No processo da Sasol, o carvão entra no gaseificador a 600 °C, e na zona de gaseificação a temperatura pode chegar até 1200 °C e pressão de 3 MPa. O gás de síntese produzido pode conter cerca de até 11% de metano. Este metano é submetido à reforma catalítica em um reator auto-térmico, junto com o metano formado na SFT ([DRY, 2002](#)).

3.3.2 Conversão de gás natural

O gás natural, que é constituído principalmente de CH₄, é convertido em gás de síntese via reforma de metano. Na reforma de metano, assim como na gaseificação de carvão, a formação do gás de síntese pode ocorrer por meio de uma reação de uma corrente de oxigênio com metano. Este processo é mais limpo (contendo poucas impurezas); e, ao ser conduzido com uso de catalisador, pode melhorar a conversão dos produtos ([STEYNBERG, 2004](#)). A conversão de CH₄ é aproximadamente 30% mais barata que a gaseificação de carvão, além de se mostrar mais eficiente. Na reforma de metano cerca de 20% do carbono é convertido em CO₂, enquanto que na gaseificação de carvão a quantidade de dióxido de carbono formado pode chegar até 50%, devido a baixa quantidade de hidrogênio contida no carvão ([DRY, 2002](#)).

A reforma de metano envolve reações de equilíbrio, ou seja, os reagentes não são totalmente convertidos. O dióxido de carbono pode ser removido do gás de síntese e reciclado no reformador. O gás natural tem cerca de 95% de CH₄; e antes de submeter a matéria-prima à reforma, é necessário um pré-tratamento para retirar o conteúdo de alguns gases associados ao metano, como por exemplo, compostos de enxofre (STEYNBERG, 2004).

O processo de conversão de gás natural em gás de síntese pode ocorrer de 4 maneiras: reforma a vapor, oxidação parcial, reforma auto-térmica, e reforma a vapor combinada com reforma autotérmica. Na reforma a vapor, uma corrente de vapor de água reage com o metano, produzindo grandes quantidades de hidrogênio. A reforma a vapor apresenta uma baixa conversão de metano, pois a temperatura de operação é abaixo de 900 °C, e a razão molar de H₂/CO formada é maior que a necessária para a entrada na SFT. Estas desvantagens fazem com que a reforma a vapor em larga escala seja economicamente inviável na conversão de metano (VOSLOO, 2001; AASBERG-PETERSEN et al., 2004).

A oxidação parcial de metano é uma reação homogênea, não catalítica, e ocorre em altas temperaturas (cerca de 1400 °C). A razão molar de H₂/CO formada é menor que 2, próxima da razão molar necessária para a SFT. A oxidação parcial pode apresentar formação de fuligem, amônia e cianeto de hidrogênio, tornando necessária a limpeza desses gases. Outra desvantagem da oxidação parcial é a ausência da reação de deslocamento de gás de água, pois o metano não convertido e formado na SFT não podem ser reciclados no reformador sem a remoção do dióxido de carbono (VOSLOO, 2001).

A reforma autotérmica ocorre através da combustão de metano com uso de catalisador, na presença de oxigênio e vapor. A temperatura de operação é de aproximadamente 1000 °C, formando menos impurezas em comparação a oxidação parcial de metano. A razão molar de H₂/CO formada é de aproximadamente 2,5, mas pode ser controlada através do reciclo de CO₂ no reformador (VOSLOO, 2001). A reforma a vapor combinada com reforma autotérmica apresenta-se como uma boa opção na geração de gás de síntese, pois possui alta seletividade de hidrogênio e monóxido de carbono, e apresenta uma razão molar de H₂/CO favorável para formação dos produtos da SFT (ROSTRUP-NIELSEN, 2000; VOSLOO, 2001; SPATH; DAYTON, 2003).

As equações abaixo representam as principais reações que ocorrem na reforma de metano: a Equação (3.10) mostra a reação de oxidação, enquanto que a Equação (3.11) apresenta a reação de reforma a vapor e a Equação (3.12) representa a reação de deslocamento de vapor de água.





A planta Mossgas utiliza a reforma autotérmica para reforma de metano, sendo que o gás de síntese não convertido na SFT, o CH_4 e CO_2 são reciclados no reformador autotérmico. A Shell produz gás de síntese através da oxidação parcial não catalítica de metano em altas temperaturas e pressões (DRY, 2002).

3.3.3 Gaseificação de biomassa

Uma alternativa para a geração de gás de síntese é a biomassa. Compreende-se por biomassa qualquer matéria orgânica que pode ser utilizada para geração de energia limpa, tais como madeira, bagaço de cana, entre outros resíduos de plantações agrícolas. A vantagem de empregar biomassa na geração de gás de síntese, para produção de combustíveis, está no menor impacto ambiental que a tecnologia *biomass to liquid* (BTL) causa, resultando em menores emissões de poluentes. O uso de biocombustíveis pode influenciar diretamente na redução dos gases do efeito estufa. Desta forma, a biomassa apresenta-se como uma alternativa promissora no setor de combustíveis (SWAIN; DAS; NAIK, 2011; AIL; DASAPPA, 2016).

Na tecnologia BTL, o gás de síntese é gerado por meio da reação da biomassa com ar, oxigênio, e/ou vapor de água; que pode acontecer através da gaseificação. A composição do gás de síntese não é uniforme, variando de acordo com o tipo de biomassa (LUQUE et al., 2012). No processo de gaseificação, é necessário que a biomassa passe por um pré-tratamento, em que a matéria-prima deve ser triturada e seca, para remoção de umidade (SWAIN; DAS; NAIK, 2011).

Outra alternativa de pré-tratamento é a torrefação da biomassa (tratamento térmico), que consiste na conversão de uma matéria com baixa umidade e alto poder calorífico. Este processo apresenta uma eficiência de 97% (SWAIN; DAS; NAIK, 2011; HU; YU; LU, 2012). Existem diferentes modelos de gaseificadores, que de acordo com Kumar, Jones e Hanna (2009), podem ser classificados como de leito fixo ascendente ou descendente, ou gaseificadores de leito fluidizado. A gaseificação ocorre numa faixa de temperatura de 600-1000 °C na presença dos agentes oxidantes (oxigênio e vapor).

Freitas e Guirardello (2014) compararam diferentes processo de obtenção de gás de síntese a partir de biomassa, e destacaram o processo de gaseificação de biomassa com água supercrítica (SCWG - *Supercritical Water Gasification*). A reação de gaseificação de biomassa com água no estado supercrítico ocorre em condições que excedem o ponto crítico da água, ou seja, acima da temperatura e pressão de 647,15 K e 22,1 MPa, respectivamente.

Este processo hidrotérmico não requer gastos com o pré-tratamento de secagem da biomassa. Pois a água no estado supercrítico decompõe a biomassa e, com o suporte de catalisadores, formam-se os gases H_2 e CO , minimizando a formação de produtos indesejáveis (FREITAS, 2015).

3.4 Reatores de Fischer-Tropsch

A síntese de Fischer-Tropsch pode ser conduzida em duas condições distintas: operação em alta temperatura (300-350 °C), também conhecida como *High Temperature Fischer-Tropsch* (HTFT); e operação em baixa temperatura (200-240 °C), conhecida como *Low Temperature Fischer-Tropsch* (LTFT). O tipo de reator, catalisador e as condições de operação empregadas no processo estão diretamente ligadas a obtenção dos produtos. Em processos a alta temperatura geralmente é aplicado o catalisador de ferro, para produção de gasolina e hidrocarbonetos de baixa massa molecular. Enquanto que no processo a baixa temperatura utiliza-se o catalisador de ferro ou de cobalto para produção hidrocarbonetos de alta massa molar (DRY, 2002; STEYNBERG et al., 2004; FREITAS; GUIARDELLO, 2015a).

As reações que ocorrem durante a SFT são muito exotérmicas, e por isso, é necessário um bom sistema de troca térmica para controlar o calor gerado no processo, evitando o encurtamento da vida do catalisador e a formação de altas concentrações de metano. A vasta gama de produtos formados na SFT é resultado do desenvolvimento de diferentes modelos de reatores associados aos catalisadores aplicados no processo (DRY, 2002; AIL; DASAPPA, 2016). Os reatores mais empregados no mercado para geração de produtos da síntese de Fischer-Tropsch são:

- Reator de leito fixo multitubular;
- Reator de leito fluidizado circulante - *Circulating fluidized bed reactor* (CFB);
- Reator de leito fluidizado fixo - *Fixed fluidized bed* (FFB);
- Reator de leito de lama - *slurry-phase bubbling-bed reactors*.

Os reatores de leito fluidizado operam em altas temperaturas, de 320 °C a 350 °C, já os reatores de leito fixo multitubular e leito de lama operam a baixas temperaturas, entre 220 °C a 250 °C. Hidrocarbonetos na fase líquida são formados nos reatores LTFT. A formação de combustíveis líquidos em reatores que operam em altas temperaturas resultaria em problemas de aglomeração de partículas, e perdas de fluidização. Consequentemente, os reatores de leito fluidizado não são indicados para produzirem hidrocarbonetos mais pesados que gasolina (CALDWELL; Van VUUREN, 1986).

A produção de ceras de cadeias longas na SFT é feita em reatores de três fases (sólida, líquida e gás) em um sistema a baixa temperatura. Neste caso, os reatores mais indicados são o de leito fixo multitubular e o reator de leito de lama. Enquanto que a produção de gasolina e hidrocarbonetos de cadeias curtas é realizada em reatores HTFT, contendo duas fases (gás e sólida). Os reatores empregados no processo HTFT são o de leito fluidizado circulante e leito fluidizado fixo. A Sasol e a Mossel Bay utilizam estes modelos de reatores HTFT (STEYNBERG et al., 2004). A Tabela 2 apresenta algumas características dos principais reatores de Fischer-Tropsch.

Tabela 2 – Principais reatores de Fischer-Tropsch e suas características

Tipo de reator	Categoria	Características estruturais	Temp. de operação (°C)	Principais produtos
Antigo Leito fixo (Alemanha)	Escala industrial (obsoleto)	Casco e tubo duplo (concentrico)	220-260	Óleo diesel e ceras
Leito fixo melhorado (Arge)	Comercial	Casco e tubo	220-260	Óleo diesel e ceras
Multi Leito	Escala piloto	Casco, tubo e pratos	não informado	não informado
Tubular com prato	Escala piloto	Casco, tubo e pratos	220-260	Óleo diesel e ceras ou gasolina e óleo diesel
Reciclador de gás quente	Escala piloto	Leito catalítico único (casco cilíndrico)	300-350	Gasolina
Re-circulador de óleo	Escala piloto	Leito catalítico único (casco cilíndrico)	220-270	Gasolina
Leito fluidizado fixo	Comercial	Casco cilíndrico, e transferência de calor por meio de tubos no leito	300-330	Gasolina e químicos
Leito fluidizado circulante	Comercial	Casco cilíndrico com duas zonas de resfriamento no topo, e tubo circulante no fundo	300-330	Gasolina e químicos
Leito de lama	Comercial	Casco cilíndrico, e transferência de calor por meio de tubos no leito	200-320	Gasolina, óleo diesel e ceras

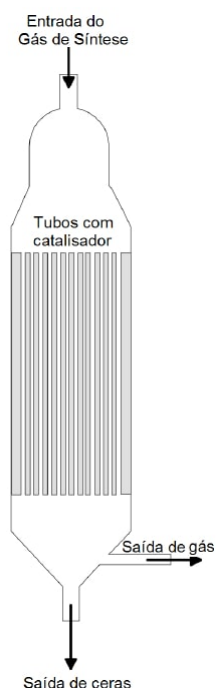
Fonte: Adaptado de Basu (2007)

3.4.1 Reatores de leito fixo

De acordo com Spath e Dayton (2003) e Steynberg et al. (2004), dentre os reatores de leito fixo, deve destacar-se o reator multitubular de leito fixo (Figura 3), que é considerado o primeiro reator a ser projetado. A grande vantagem do reator multitubular de leito fixo

é a fácil separação dos produtos. Assim que os produtos na fase líquida são formados, eles são direcionados e coletados na parte inferior do reator.

Figura 3 – Reator multitubular de leito fixo



Fonte: Adaptado de [Spath e Dayton \(2003\)](#)

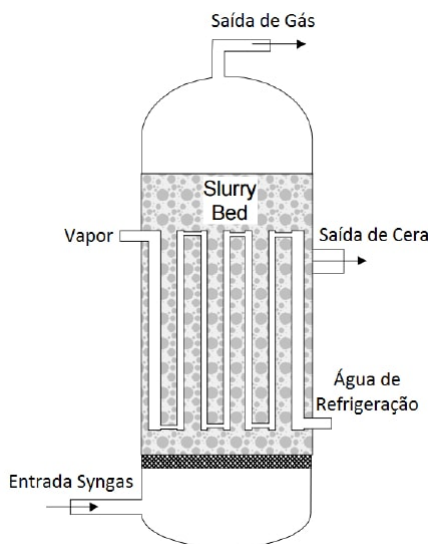
Neste tipo de reator o catalisador encontra-se dentro de pequenos tubos estreitos, contendo pouco espaço entre as partículas de catalisador e as paredes do tubo. O resfriamento do reator ocorre do lado do casco. E, além disso, o fluxo de gás durante a reação é turbulento, melhorando a transferência de calor da reação para o meio de arrefecimento do sistema. Outro aspecto importante no reator é o reciclo de gás residual, que aumenta a conversão de reagentes e a velocidade do gás de síntese através do reator, consequentemente, aumentando a taxa de transferência de calor ([SIE; KRISHNA, 1999](#)).

Reatores multitubular de leito fixo, dependendo da largura, podem conter milhares de tubos. A combinação dos seguintes fatores: tubos muito estreitos, pequenas partículas de catalisadores e alta velocidade do gás de síntese pode resultar em uma alta queda de pressão no reator, aumentando os custos de compressão. Outro fator importante em relação ao reator multitubular de leito fixo é a não adequação para operar em altas temperaturas, pois resultaria na deposição de carvão na superfície catalítica, levando à desativação do catalisador ([STEYNBERG et al., 2004](#)).

3.4.2 Reatores de leito de lama

O reator de leito de lama (*slurry phase reactors* - SPR, ou *slurry-phase bubbling-bed reactors*) é constituído por três fases: sólida (catalisador), líquida e gasosa; e opera em baixas temperaturas (200–240 °C), formando, portanto, hidrocarbonetos de cadeias longas. O reator (Figura 4) consiste em uma coluna contendo uma fase líquida no fundo (geralmente ceras), e as partículas de catalisador ficam suspensas no meio líquido. O gás de síntese é alimentado no fundo do reator e atravessa a fase líquida formando bolhas. Estas bolhas aumentam a transferência de massa entre o gás e a superfície catalítica, promovendo a formação de hidrocarbonetos de cadeias pesadas na fase líquida (BARROS JUNIOR, 2013). Enquanto que os hidrocarbonetos leves, na fase gasosa, passam através da fase líquida e deixam o reator pela parte superior (JAGER; ESPINOZA, 1995).

Figura 4 – Reator de leito de lama



Fonte: Adaptado de Spath e Dayton (2003)

Dentro da coluna do reator existem vários tubos de resfriamento para controlar a temperatura do processo, além disso, a fase líquida é caracterizada por apresentar uma boa transferência de calor. Estes fatores levaram o reator de leito de lama a se tornar adequado e bem aceito em escala industrial (RAHIMPOUR; ELEKAEI, 2009a). O principal desafio no processo era separar os produtos das partículas de catalisadores, porém, na década de 1990 a Sasol desenvolveu uma técnica eficiente para separação de sólidos da fase líquida, tornando o reator comercialmente viável (ESPINOZA et al., 1999). As configurações do SPR são bem simples, mas as propriedades físico-químicas das fases possuem um complexo equilíbrio hidrodinâmico (BARROS JUNIOR, 2013).

Inicialmente eram utilizados catalisadores a base de ferro no reator, porém o catalisador de cobalto mostrou-se mais ativo para o sistema. O catalisador de cobalto

apresenta alto custo comparado ao de ferro, mas possui tempo de vida mais longo, tornando-se rentável para o processo (ESPINOZA et al., 1999). De acordo com Steynberg et al. (2004), a Sasol comparou o reator de leito de lama com o reator de duas fases (catalisador e gás), ambos operando em altas temperaturas (324 °C). O SPR apresentou menores conversões que o reator de duas fases. Isto mostrou que alta temperatura não é conveniente para um reator de lama.

Existem muitas vantagens do reator de leito de lama em comparação ao reator multitubular de leito fixo (JAGER; ESPINOZA, 1995; ESPINOZA et al., 1999; STEYNBERG et al., 2004). Dentre elas podem-se destacar:

- a temperatura média do reator de leito de lama pode ser maior, sem apresentar riscos de desativação de catalisador devido à deposição de carvão na superfície catalítica;
- apresenta melhor controle da seletividade dos produtos, aumentando a conversão;
- o custo do reator de lama é cerca de 25% menor que o de um reator multitubular;
- a queda de pressão é aproximadamente 4 vezes menor, o que diminui os gastos com compressão do processo.

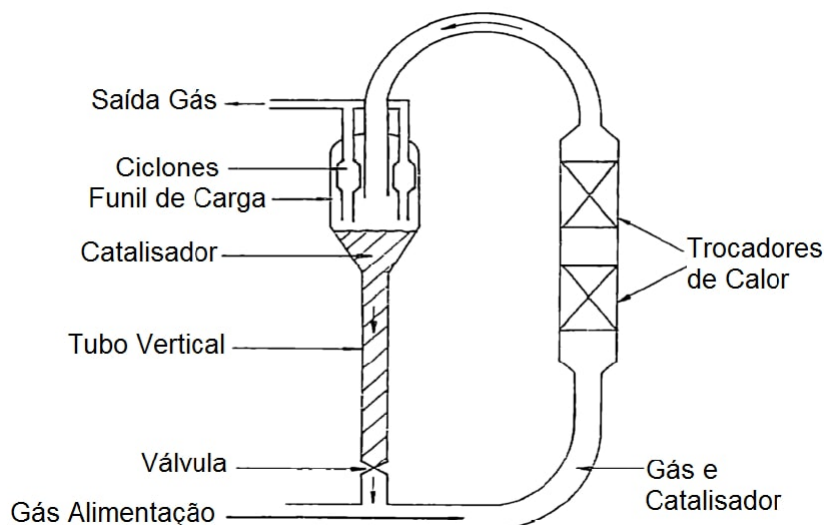
3.4.3 Reator de leito fluidizado circulante

O reator de leito fluidizado circulante ou *Circulating fluidized bed reactor* (reator CFB), também conhecido como Synthol (Figura 5), foi desenvolvido pela Sasol na década de 1950. Trata-se de um reator de duas fases, a fase sólida (contendo catalisador) e a fase gasosa; operando em 340 °C e pressões entre 2 a 2,5 MPa. O Synthol é adequado para produção de gasolina e olefinas leves (STEYNBERG et al., 1999).

Neste reator, o gás de síntese passa através (de cima para baixo) de um tubo vertical contendo partículas de catalisador de Fe. Parte dos produtos formados são transportados junto com as partículas de catalisador para um ciclone no topo do reator, onde as partículas decantam e os gases são removidos do reator. As partículas separadas do gás nos ciclones retornam para o leito catalítico. E a outra parte dos gases atravessa o leito e é direcionada para uma válvula, que controla o reciclo dos gases. Os gases que passam pelo reciclo unem-se com o gás de síntese na entrada, formando uma única corrente que passa por uma tubulação externa contendo trocadores de calor. Este reciclo contém trocadores de calor, que auxiliam na refrigeração interna dos gases (SIE; KRISHNA, 1999; SPATH; DAYTON, 2003). Os trocadores de calor podem remover cerca de 40% de calor da reação (STEYNBERG et al., 2004).

As partículas de catalisador possuem diâmetro de 40 a 150 μm e o gás entra no reator CFB com velocidades entre 1 a 2 m/s (SIE; KRISHNA, 1999). A taxa de conversão

Figura 5 – Reator de leito fluidizado circulante



Fonte: Adaptado de [Spath e Dayton \(2003\)](#)

pode ser controlada por meio da elevação da carga de catalisadores na zona de reação, porém isto resultaria em uma queda de pressão na zona de reação. Esta queda de pressão não pode ser maior que a queda de pressão dos gases que são levados para os ciclones através dos funis de carga; pois pode causar obstruções nos ciclones ocasionando altas perdas de catalisador ([STEYNBERG et al., 2004](#)).

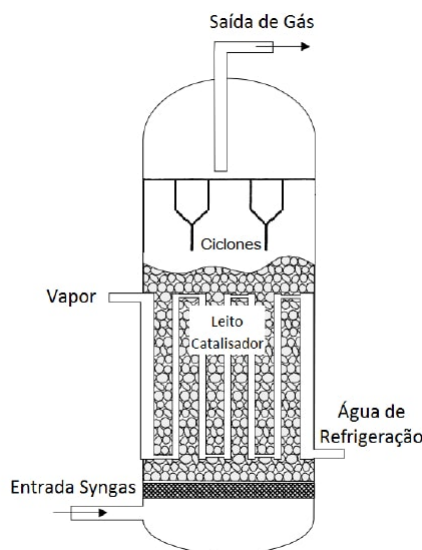
3.4.4 Reator de leito fluidizado fixo

O reator de leito fluidizado fixo (Figura 6), ou *Fixed fluidized bed* (FFB) foi desenvolvido e utilizado, inicialmente, em uma planta no Texas, que operou por pouco tempo. Em 1989, a Sasol colocou em funcionamento em escala industrial o seu primeiro reator FFB, o *Sasol Advanced Synthol* (SAS) reactor. Trata-se de um reator de duas fases com um distribuidor de gás na entrada (parte inferior), constituído por um leito com catalisador de Fe, sendo que opera em pressões entre 2 a 4 MPa, e temperatura de 340 °C. O reator de leito fluidizado fixo é resfriado por tubos internos, e possui ciclones no topo para a separação dos produtos gasosos das partículas de catalisador ([STEYNBERG et al., 1999](#); [STEYNBERG et al., 2004](#)).

O reator de leito fluidizado fixo apresenta mais vantagens em relação ao reator de leito fluidizado circulante ([JAGER et al., 1990](#)), tais como:

- O reator FFB é mais compacto, ou seja, possui um tamanho menor operando com a mesma capacidade de um reator CFB; isso faz com que os custos de construção cheguem a ser 40% mais barato;

Figura 6 – Reator de leito fluidizado fixo



Fonte: Adaptado de [Spath e Dayton \(2003\)](#)

- Menor gasto de energia para o fluxo do gás no reator;
- Apresenta fácil manutenção e operação;
- Menor atrito entre as partículas.

A relação catalisador/gás de síntese na zona de reação do reator SAS é cerca de 40% maior que no reator Synthol. Este aumento na relação catalisador/gás reflete em maiores conversões de reagentes, para a mesma quantidade de catalisador em ambos reatores. Tal fato ocorre porque no reator CFB parte dos catalisadores encontram-se fora da zona de reação, enquanto que no reator FFB, todas as partículas de catalisador permanecem na zona de reação ([STEYNBERG et al., 1999](#)).

3.5 A química da síntese Fischer-Tropsch

A síntese de Fischer-Tropsch é considerada uma reação de polimerização de superfície, em que os gases H_2 e CO são convertidos em hidrocarbonetos (HC) ([HASSANKIADEH; KHAJEHFARD; GOLMOHAMMADI, 2012](#)). De acordo com [Dry \(2002\)](#), vários mecanismos de reação têm sido propostos e estudados na formação dos produtos de FT. O trabalho proposto por [Adesina \(1996\)](#) apresenta a reação de polimerização de superfície catalítica da seguinte forma:

1. Primeiro os reagentes são adsorvidos na superfície catalítica, de modo que as moléculas de H_2 e CO sejam dissociadas, e os átomos se difundam na superfície do metal.

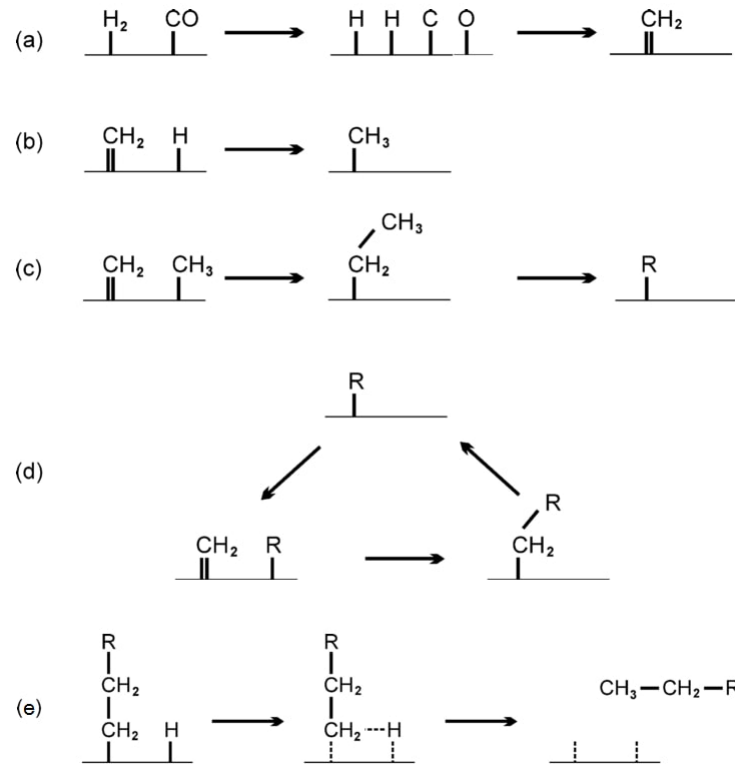
2. Os átomos de H, C e O começam a interagir, formando moléculas de H_2O e o radical de CH_2 (metileno), deste modo, com a hidrogenação dos átomos de carbono, começa a formar-se hidrocarbonetos (HC).
3. No crescimento da cadeia de HC, os radicais ficam imóveis na superfície, com exceção das moléculas de $\text{C}_1 - \text{C}_4$. E o crescimento ocorre por meio dos monômeros que estão mais próximos, ou através da difusão das espécies que não estão imóveis para outras áreas na superfície.
4. O crescimento da cadeia produzirá movimentos espontâneos de deslocamento, que conduz à ramificação de radicais na cadeia de hidrocarbonetos antes da terminação da cadeia. A terminação (e o produto formado) vai depender da espécie de radical que está ocupando o sítio vizinho na superfície catalítica, sendo que ocorrerá após um ou sucessivos movimentos de deslocamento.
5. Após a terminação da cadeia, ocorre a dessorção do produto da superfície catalítica.

Os trabalhos de [Inderwildi, Jenkins e King \(2008\)](#) e [Ojeda et al. \(2010\)](#) destacam a formação dos produtos da SFT através do mecanismo de inserção de CO, em que ocorre a hidrogenação do monóxido de carbono na superfície do catalisador; e durante a iniciação e propagação da cadeia de hidrocarboneto desenrola-se a dissociação das espécies contendo oxigênio (tais como H_2O e CO_2). Outros mecanismos que explicam a propagação e o crescimento da cadeia dos produtos de FT, segundo [Overett, Hill e Moss \(2000\)](#), são os mecanismos alquil e alquenil. O mecanismo alquil tende a formar α -olefinas e alcanos, enquanto que o mecanismo alquenil leva a formação de α -olefinas. A Figura 7 exemplifica o mecanismo de formação de alcanos, no qual: (a) representa a formação de metileno, (b) inicialização da cadeia, (c) crescimento da cadeia inicializada, (d) propagação da cadeia e (e) terminação da cadeia, formando um alcano ([FONTENELLE; FERNANDES, 2011](#)).

Algumas reações ocorrem paralelamente as reação de Fischer-Tropsch, tais como a reação de deslocamento de água de gás (WGS), a formação de metano e o equilíbrio de Boudouard ([SPATH; DAYTON, 2003](#)). Quando o catalisador de Fe é utilizado, a reação de deslocamento de gás de água compete diretamente com a reação de FT, reduzindo a formação de HC. O catalisador de Co apresenta menor atividade na reação de WGS, favorecendo a formação de hidrocarbonetos de cadeias longas. De maneira geral, a formação dos produtos da SFT dependem do tipo de catalisador e das condições de reação ([DRY, 2004a](#)).

A SFT produz uma vasta gama de hidrocarbonetos, desde compostos contendo um carbono (C_1) até compostos contendo cem carbonos na cadeia (C_{100}). Porém o crescimento da cadeia de hidrocarbonetos, assim como o terminação, não dependem do tamanho da cadeia. Portanto, a seletividade dos produtos é prevista a partir de um modelo estatístico

Figura 7 – Mecanismo de formação de alcanos na SFT



Fonte: Adaptado de [Fontenelle e Fernandes \(2011\)](#)

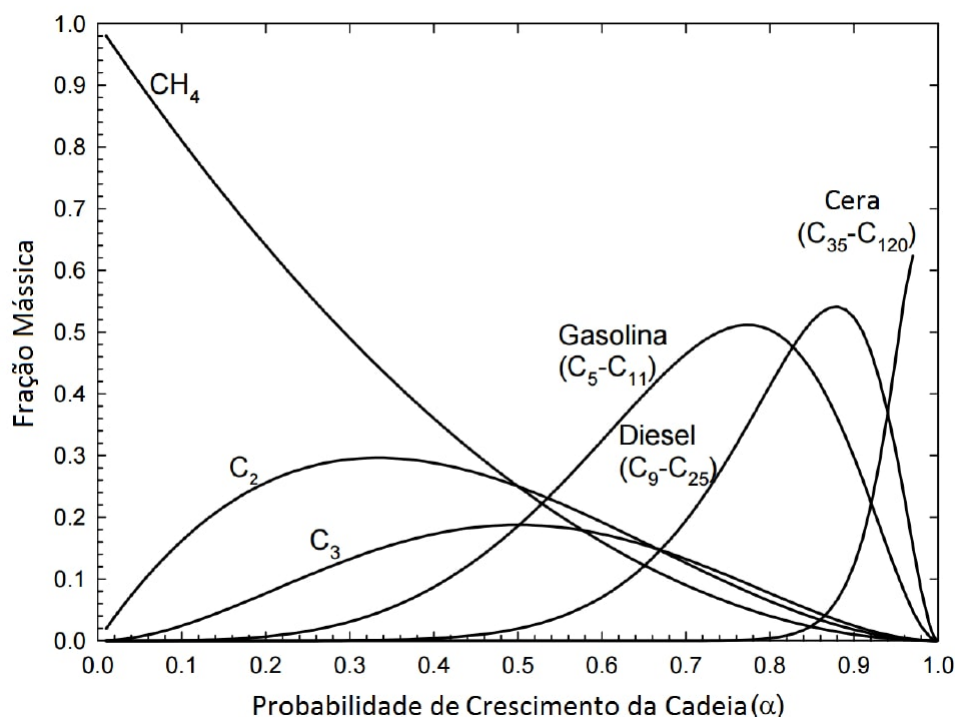
de distribuição, calculado por meio da correlação da probabilidade de crescimento da cadeia de HC com o número de carbonos contido nesta cadeia ([SPATH; DAYTON, 2003; DRY, 2004a](#)). Este modelo é conhecido como modelo de distribuição de Anderson-Schultz-Flory (ASF), representado pela Equação (3.13).

$$\frac{W_n}{n} = (1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{n-1} \quad (3.13)$$

Na Equação (3.13): W_n representa a fração mássica do produto que contém n átomos de carbono; e α é a probabilidade de crescimento da cadeia. A Figura 8 apresenta graficamente a distribuição dos produtos a partir da Equação (3.13). [Song et al. \(2004\)](#) desenvolveram uma correlação empírica para calcular a probabilidade de crescimento da cadeia, α , em função da temperatura (T) e da proporção inicial de H_2 (y_{H_2}) e de CO (y_{CO}) (Equação 3.14).

$$\alpha = \left(0,2332 \frac{y_{\text{CO}}}{y_{\text{CO}} + y_{\text{H}_2}} + 0,6330 \right) [1 - 0,0039 (T - 533)] \quad (3.14)$$

Figura 8 – Distribuição dos produtos em função da probabilidade de crescimento



Fonte: Adaptado de [Spath e Dayton \(2003\)](#)

3.6 Catalisadores de Fischer-Tropsch

Os catalisadores utilizados na SFT devem possuir uma alta atividade de hidrogenação de CO, gerando uma variedade de hidrocarbonetos. Os principais metais empregados comercialmente como catalisadores da síntese de Fischer-Tropsch são: ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) e rutênio (Ru). Dentre os quatro metais, o Ru possui a maior atividade, porém tem o maior custo, tornando-se inviável em escala industrial. De acordo com [Dry \(2002\)](#), o custo relativo dos catalisadores na seguinte proporção Fe:Ni:Co:Ru é de cerca de 1:250:1000:50000, respectivamente. O catalisador de níquel, apesar de apresentar uma alta atividade catalítica, gera altas concentrações de metano, em comparação com os catalisadores de Fe e Co. Desta forma, os catalisadores de ferro e cobalto são os mais viáveis, comercialmente, no processo ([DRY, 2004b](#)). A Tabela 3 apresenta as principais características dos catalisadores de ferro e cobalto.

O catalisador de Fe, por ter menor custo, é amplamente empregado, podendo ser usado em processos a alta temperatura ou a baixa temperatura (200-350 °C). Em reatores LTFT, o catalisador a base de ferro é usado na produção de ceras, de modo que ele é preparado através de técnicas de precipitação, e promovido por Cu e K₂O. No processo a alta temperatura, o catalisador de Fe é preparado por meio da fusão de magnetita e K₂O, utilizando como promotores Al₂O₃ e MgO. Quanto mais alcalino for o catalisador de Fe,

Tabela 3 – Principais características dos catalisadores de Fe e Co utilizados na SFT

Parâmetro	Catalisador de Co	Catalisador de Fe
Temperatura de Operação	190-240 °C Indicado para reatores LTFT Altas temperaturas aumentam a seletividade de metano e a desativação do catalisador	200-350 °C Indicado para reatores HTFT e LTFT
Gás de síntese	Razão molar de H ₂ /CO de 2,0-2,3	Razão molar de H ₂ /CO de 0,5-2,5
Atividade	Mais ativo na conversão de CO, com baixa velocidade espacial	Mais ativo que o catalisador de Co em altas velocidades espaciais
Produtos	n-parafinas e olefinas	n-parafinas e olefinas
Plantas em operação	Shell Middle Distillate Synthesis, Oryx-GTL facility Sasol	Sasol Slurry process (LTFT) Sasol-SAS (HTFT), Mossbass Facility
Promotores	Metais Nobres (Ru, Rh, Pt, Pd) Promotores óxidos (ZrO ₂ , La ₂ O ₃ , CeO ₂)	Metais alcalinos (Li, Na, K, Rb, Ca)
Tempo de vida e custo	Tempo de vida longo, mais caro	Tempo de vida curto, mais barato

Fonte: Adaptado de [Ail e Dasappa \(2016\)](#)

maior é a probabilidade de crescimento de cadeia dos produtos. A promoção alcalina do catalisador aumenta a capacidade de adsorção da molécula de CO e a decomposição em átomos de carbono, favorecendo a hidrogenação e formação de CH₂ ([DRY, 1996](#); [SCHULZ, 1999](#)).

O catalisador de Co é mais restrito em relação a temperatura, sendo utilizado somente em processos a baixa temperatura. Este catalisador associado à altas temperaturas favorece a formação de altas quantidades de metano. Como o catalisador de cobalto apresenta um custo elevado, é necessário minimizar a quantidade de partículas, maximizando a área de superfície catalítica ([OUKACI; SINGLETON; GOODWIN, 1999](#)). Para promover a dispersão do Co no catalisador e maximizar a área de superfície, é utilizado como suporte Al₂O₃, SiO₂ e TiO₂. Além disso, alguns metais nobres como Pt, Ru e Re são empregados como promotores, aumentando a seletividade de hidrocarbonetos contendo mais de 5 carbonos na cadeia (C₅₊) ([IGLESIA, 1993](#)).

O catalisador de rutênio apresenta a maior seletividade dentre os quatro principais catalisadores, produzindo hidrocarbonetos de massa molar mais elevada, porém é economicamente inviável devido ao alto preço. Assim como o catalisador de Ni, o rutênio é restrito a baixas temperaturas, caso contrário, produz grandes quantidades de metano ([SCHULZ, 1999](#)). Vários estudos ([EVERSON; WOODBURN; KIRK, 1978](#); [KING, 1978](#);

IGLESIA; SOLED; FIATO, 1992) apontam a associação de suporte ao catalisador de Ru e a dispersão das partículas, para promover a atividade e a seletividade dos produtos; contribuindo para a exploração de fundamentos do catalisador na SFT.

3.6.1 Catalisador de ferro

O catalisador de ferro é o mais comumente utilizado no processo de FT, sendo que eles podem ser sintetizados por meio de precipitação, ou a partir de ferro fundido. Os catalisadores de ferro fundido possuem promotores alcalinos para aumentar a seletividade de C_{5+} . Quanto mais alcalino for o catalisador, menor é a seletividade de CH_4 ; porém a alcalinidade do catalisador de Fe em reatores de leito fluidizado é limitada para evitar a formação de hidrocarbonetos líquidos (YAMADA, 2011).

O óxido de potássio (K_2O) é empregado como promotor para aumentar a seletividade dos produtos, enquanto que o cobre (Cu) é utilizado para facilitar a redução do catalisador. A adição de promotores estruturais - dióxido de silício (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3) - está associada com o aumento da área superficial do catalisador. O catalisador de ferro fundido é obtido através da fusão de magnetita (Fe_3O_4) e promotores. Uma corrente de gás H_2 em contato com a superfície catalítica é utilizada para redução do metal, aumentando a atividade catalítica. O ferro fundido é utilizado para produção de olefinas, sendo que a deposição e acúmulo de carbono na superfície do catalisador pode afetar negativamente o tempo de vida do catalisador (SCHULZ, 1999).

O catalisador de ferro precipitado é preparado a partir de soluções aquosas de nitrato de ferro e nitrato de cobre, usando, por exemplo, soluções de hidróxido de amônio ou carbonato de sódio. Os principais produtos formados nesta reação catalítica são ceras parafínicas. Zimmerman e Bukur (1990) utilizaram o método de impregnação por via úmida para realizar a promoção do catalisador com bicarbonato de potássio ($KHCO_3$); depois o material foi seco em um forno a vácuo a $120\text{ }^{\circ}C$. Outros autores (LI et al., 2002; NGANTSOUE-HOC et al., 2002) abordaram diferentes métodos de precipitação e promoção de catalisadores de Fe, apresentando compostos de Fe-Zn, Fe-Si e promovidos por K, Cu, Ru, Li, Na, Rb e Cs.

A distribuição dos produtos de FT está associada ao tipo catalisador de ferro, pois o Fe pode ser encontrado em três diferentes formas na superfície catalítica: magnetita, α -Fe ou carbonetos de ferro (FeC_x). A ativação do catalisador ocorre por meio da redução do metal, utilizando H_2 ou CO, ou ainda uma mistura de H_2/CO , em diferentes temperaturas e pressões. Quanto maior o grau de redução, maior a atividade catalítica na reação de FT (YAMADA, 2011; AIL; DASAPPA, 2016).

3.6.2 Catalisador de cobalto

O catalisador de cobalto apresenta alta seletividade para hidrocarbonetos de cadeias longas, devido ao seu alto desempenho catalítico. A atividade do catalisador depende do método de preparo. O nitrato de cobalto é o principal precursor utilizado na preparação do catalisador, que é tipicamente suportado com SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 . Além disso, o desempenho do catalisador pode aumentar com a adição de metais nobres como promotores (e.g., Pt, Ru, Re, Pd e La) (OUKACI; SINGLETON; GOODWIN, 1999). Os suportes utilizados no catalisador ajudam na dispersão do Co na superfície, portanto a combinação de suportes e precursores com forças de interações intermediárias favorecem a dispersão ótima do cobalto (YAMADA, 2011).

A seletividade de parafinas deve-se ao fato de que grande parte das olefinas produzidas são readsorvidas nos sítios ativos do catalisador, desfazendo a ligação dupla para a hidrogenação do carbono (SCHULZ, 1999). Como o catalisador de Co apresenta baixa atividade na reação de WGS, a água formada na SFT não é convertida em CO_2 e H_2 . Tal fato pode influenciar a atividade e seletividade catalítica, provocando a oxidação e desativação do catalisador (ZHANG et al., 1999). Outro fator desfavorável do cobalto é a restrição de baixas temperaturas, pois temperaturas acima de $250\text{ }^\circ\text{C}$ favorecem a formação de CH_4 .

3.6.3 Desativação de catalisador

Vários fatores podem diminuir a atividade de um catalisador de FT, conduzindo-o à desativação. O controle destes fatores pode prolongar o tempo de vida catalítico. Uma das principais causas que leva à desativação de um catalisador é o envenenamento químico. Todos catalisadores de FT são contaminados com enxofre, sendo este o principal composto que provoca o envenenamento químico. Outras substâncias, como haletos e compostos nitrogenados também contribuem na redução de atividade do catalisador. Para melhor desempenho do catalisador, de acordo com Dry (2004b), o conteúdo máximo de enxofre no gás de síntese deve ser entre 0,02 a $0,2\text{ mg/m}^3$.

A formação e deposição de carvão na superfície também é causa de envenenamento. Pois durante a SFT pode ocorrer a reação de Boudouard, formando carbono no estado sólido, que pode se depositar na superfície catalítica, diminuindo a atividade do catalisador (ADESINA, 1996).

Outras fontes que podem provocar a desativação do catalisador são: o atrito entre partículas em um leito fluidizado; as reações entre o metal e o suporte catalítico; e elevadas temperaturas, que resultam na desativação devido à reoxidação de sítios ativos pela água (ESPINOZA et al., 1999).

3.7 Seletividade e condições de operação de Fischer-Tropsch

A seletividade dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch depende de diversos fatores, tais como a temperatura e pressão de operação, a composição do gás de síntese, o tipo de catalisador e de reator, entre outros. O modelo de distribuição de Anderson-Schultz-Flory (ASF) descreve a probabilidade de crescimento da cadeia de hidrocarbonetos por meio de alfa (α), de acordo com a Equação (3.13). Deste modo, a seletividade dos produtos está associada com o valor de α . Altos valores de α (próximo de 1) indicam a formação de hidrocarbonetos de cadeias longas (DRY, 2004a).

Na prática existem certos desvios da distribuição de ASF. Por exemplo, na SFT, a seletividade de metano e de C_2 demonstram variações àquelas previstas na distribuição de ASF. O metano apresenta maiores concentrações do que a prevista no modelo, enquanto que C_2 apresenta concentrações menores que as estabelecidas na distribuição de ASF. A alta seletividade de metano é justificada por diferentes razões, dentre elas a limitação da transferência de massa, favorecendo a produção de CH_4 , termodinamicamente (KLERK, 2011). Outra restrição do modelo de ASF remete ao processo a baixa temperatura, em que ocorre a produção de grandes quantidades de hidrocarbonetos de cadeias longas, e devido às condições de equilíbrio líquido-vapor, há a ocorrência de 2 valores de α (MASUKU, 2011).

Apesar das limitações apresentadas, a seletividade dos produtos da SFT pode ser definida com base nos valores de α ; utilizando α para ajuste das condições do processo, como a composição do catalisador, a temperatura de reação e a razão molar de H_2/CO . Processos em baixas temperaturas, apresentam valores de α entre 0,92 a 0,95, proporcionando alta seletividade de hidrocarbonetos de cadeias longas. Já em processos a altas temperaturas (300-350 °C), os valores de α são entre 0,65-0,70 (CLAEYS; STEEN, 2004). Subiranas (2009) mostrou que, para o catalisador de cobalto, a diminuição da taxa de H_2/CO de 2 para 1 a 230 °C aumentou no valor de α de 0,86 para 0,9, e diminuiu a seletividade de metano de 16,4% para 4,2%. A Tabela 4 apresenta de forma resumida as principais influências das condições de operação na seletividade dos produtos de FT.

3.7.1 Temperatura

A temperatura influencia a taxa de dessorção dos produtos. Como a dessorção é um processo endotérmico, quanto mais alta for a temperatura, maior é a dessorção de hidrocarbonetos leves ($C_1 - C_{11}$) (KLERK, 2011). Conforme apresentado por Freitas e Guirardello (2015a), a elevação da temperatura reduz a conversão de reagentes, aumentando a concentração de hidrocarbonetos contendo menos de 5 carbonos na cadeia.

A influência da temperatura está associada ao tipo de processo: a produção de compostos gasosos ocorrem em sistemas HTFT, e a formação de compostos líquidos

Tabela 4 – Influência das condições de operação de FT na seletividade dos produtos

Parâmetro de seletividade	Aumento do parâmetro de operação		
	Temperatura	Pressão	razão molar de H ₂ /CO
Distribuição do número de carbono	Menor valor de α	Maior valor de α	Menor valor de α
Seletividade de metano	Aumenta	Diminui	Aumenta
Seletividade de alcenos	Depende de relações mais complexas	Depende de relações mais complexas	Diminui
Seletividade de oxigenados	Depende de relações mais complexas	Aumenta	Diminui
Conversão de gás de síntese	Aumenta	Aumenta	Depende de relações mais complexas

Fonte: Adaptado de [Klerk \(2011\)](#)

ção-se em processos LTFT. Em outro trabalho, [Freitas e Guirardello \(2016\)](#) avaliaram termodinamicamente a formação de octano e propano na SFT, mostrando que temperaturas abaixo de 423 K aumentam o rendimento de octano.

3.7.2 Pressão

O aumento da pressão apresenta um efeito positivo na formação de hidrocarbonetos de cadeias longas, pois as altas concentrações de CO na superfície catalítica favorecem a adsorção das moléculas. [Berge e Everson \(1997\)](#) avaliaram o efeito da pressão na seletividade dos produtos de FT com catalisador de cobalto e de ferro. Eles mostram que com o catalisador de cobalto a seletividade de ceras (C₁₉₊) aumenta constantemente com o aumento da pressão, enquanto que a produção de gasolina (C₆ – C₁₁) torna-se estável após 10 bar. Porém o aumento da pressão com o catalisador de Fe apresenta uma leve queda na seletividade dos produtos a partir de 30 bar em um reator de leito de lama.

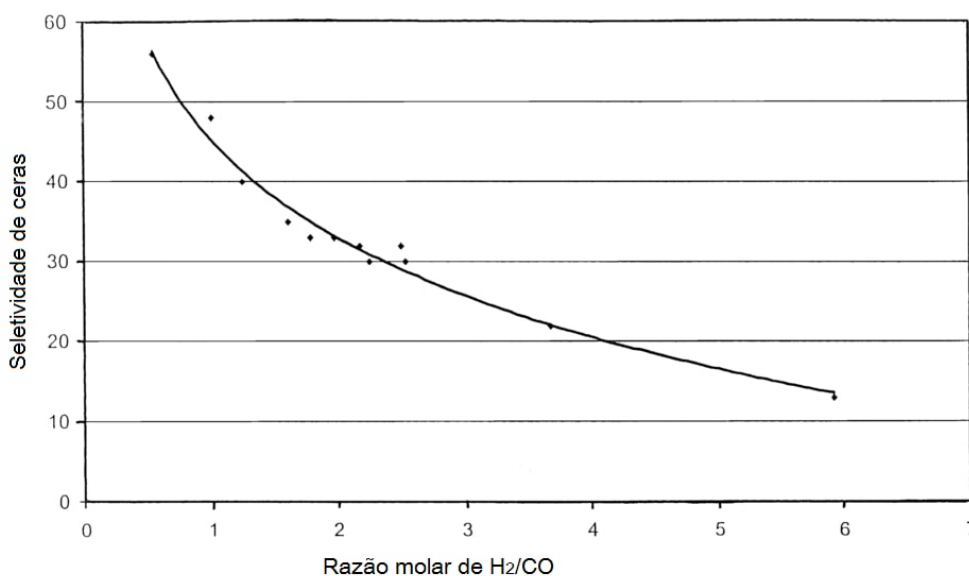
De acordo com [Silva \(2008\)](#), a elevação da pressão na SFT favorece a formação de combustíveis líquidos. Outros autores ([DAS et al., 2003](#); [FREITAS; GUIARDELLO, 2015a](#)) também destacam o aumento da conversão do monóxido de carbono correspondente a ampliação da pressão.

3.7.3 Razão molar de H₂/CO

A razão molar de H₂/CO também influencia a seletividade dos produtos de FT. Por exemplo, em processo no qual o catalisador de cobalto é utilizado, a razão molar de H₂/CO deve ser entre 2,0-2,3 devido à baixa atividade da reação *water-gas-shift* ([AIL;](#)

DASAPPA, 2016). A Figura 9 apresenta a seletividade de ceras em função da razão molar de H_2/CO na entrada de um reator de leito fixo, em baixas temperatura e catalisador de Fe.

Figura 9 – Seletividade de ceras em função da razão molar de H_2/CO



Fonte: Adaptado de Dry (2002)

O aumento da taxa H_2/CO favorece o aumento da hidrogenação, diminuindo a seletividade de alcenos e álcoois e a probabilidade de crescimento de cadeia (KLERK, 2011). De acordo com Dry (2002), taxas muito altas de H_2 não são favoráveis devido à presença de CO_2 e H_2O , pois estes compostos afetam negativamente a quimissorção do hidrogênio.

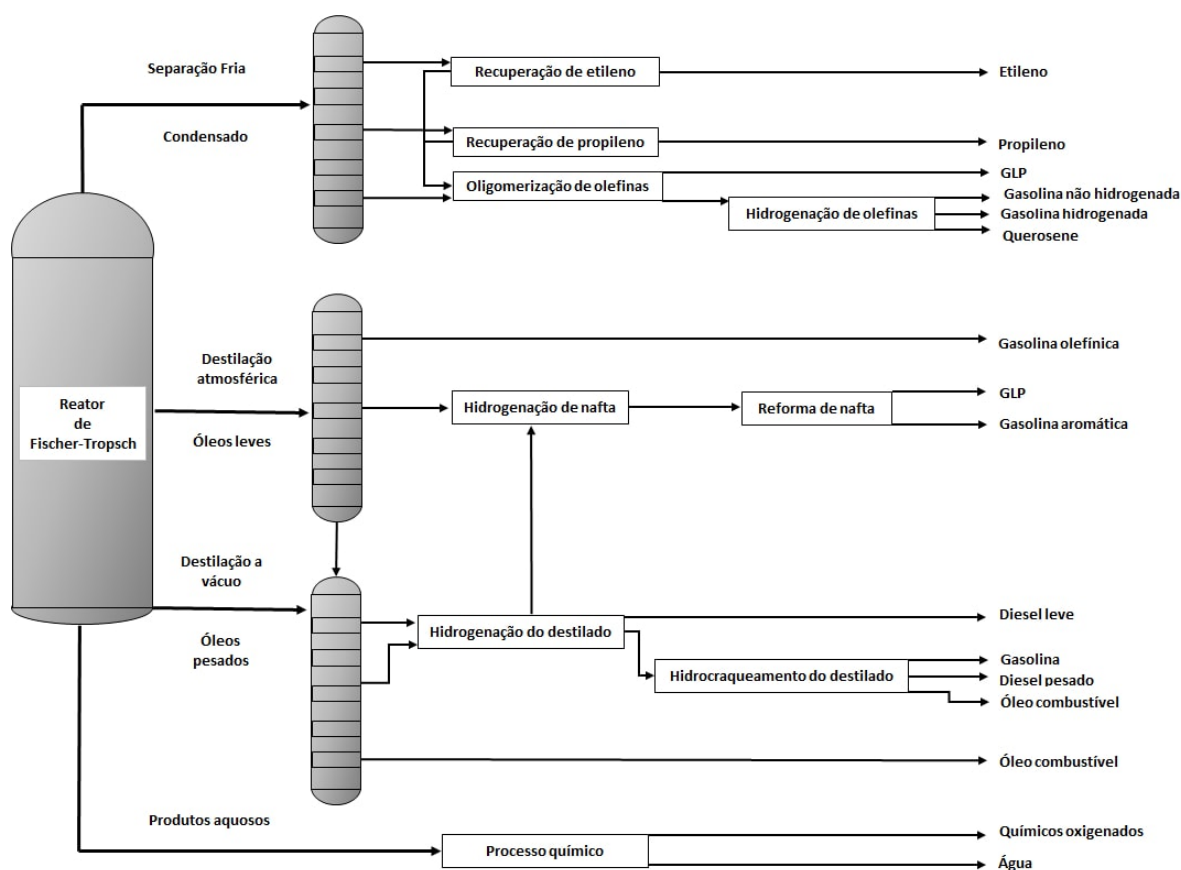
3.8 Produtos de Fischer-Tropsch

A síntese de Fischer-Tropsch gera um grande número de produtos, dentre eles alcanos, alcenos (olefinas) e álcoois (oxigenados). Estes produtos passam por diversos processos de separação e hidroprocessamento semelhantes aos processos petroquímicos (Figura 10). Os principais processos adotados no refinamento dos produtos de FT são: a oligomerização de olefinas leves em compostos mais densos; o hidrocraqueamento de ceras em hidrocarbonetos mais leves (diesel) e a hidrogenação de olefinas. Berge e Everson (1997) classificam os produtos da SFT da seguinte forma:

- gás combustível: $C_1 - C_2$
- gás liquefeito de petróleo (GLP): $C_3 - C_4$

- gasolina: $C_6 - C_{11}$
- diesel: $C_{12} - C_{18}$
- ceras: C_{19+}

Figura 10 – Fluxograma de uma refinaria do processo de FT



Fonte: Adaptado de [Dancuart, Haan e Klerk \(2004\)](#)

Geralmente, os gases e produtos mais leves saem pelo topo do reator e são separados em correntes distintas para as etapas de recuperação de etileno (C_2H_4 - eteno) e recuperação de propileno (C_3H_6 - propeno). O etileno e o propileno representam 20% dos produtos de FT, e são produtos de grande interesse, possuindo um alto valor agregado, pois são utilizados na produção de plásticos ([DRY, 2002](#)). Porém a recuperação de propileno é economicamente limitada, pois este produto se encontra em uma mistura com gás propano. Assim, parte do propileno e, também, do etileno não recuperados são direcionados ao processo de oligomerização de olefinas, juntamente com buteno. Na oligomerização, parte dos compostos que não são convertidos formam o gás liquefeito do petróleo (GLP); enquanto os demais produtos são submetidos à hidrogenação. Nesta hidrogenação são obtidos os seguintes produtos: gasolina não hidrogenada, gasolina hidrogenada e querosene ([DANCUART; HAAN; KLERK, 2004](#)).

Os produtos formados na faixa de $C_6 - C_{11}$, em altas temperaturas, são constituídos principalmente por olefinas. A presença de grandes concentrações de compostos oxigenados entre estes produtos dificulta a etapa de refinamento dos alcenos, e exige a remoção dos compostos oxigenados por meio de extração líquido-líquido ou destilação extrativa, por exemplo. Os produtos olefínicos, geralmente, podem ser submetidos a processos de hidrogenação, reforma catalítica ou aromatização para convertê-los a parafinas e aumentar a octanagem dos componentes, obtendo-se frações de gasolina olefínica, gasolina aromática, e opcionalmente querosene (STEYNBERG, 2004).

Os compostos formados na faixa de $C_{12} - C_{18}$ constituem a principal mistura do óleo diesel. O diesel derivado da SFT apresenta como vantagens a ausência de enxofre, e uma grande quantidade de hidrocarbonetos lineares, porém há grandes quantidades de produtos oxigenados. Os hidrocarbonetos que formam o diesel são separados dos demais produtos da SFT através de destilação. Parte destes produtos vai para etapa de tratamento (hidroisomerização) para ramificar cadeias de hidrocarbonetos lineares. Parte dos compostos lineares pode, também, ser combinada com as ceras, para ser processada na etapa de hidrocrackeamento (KLERK, 2011).

Os hidrocarbonetos na faixa de C_{19+} são formados principalmente em baixas temperaturas, e constituídos majoritariamente por parafinas. Processos a alta temperatura contém pouca quantidade de hidrocarbonetos pesados, que são, na sua maioria, olefinas. Segundo Steynberg (2004) o mercado de ceras é pequeno comparado ao de combustíveis. Consequentemente, estes hidrocarbonetos de cadeias longas são reduzidos a diesel através do processo de hidrocrackeamento.

O tipo de reator influencia muito na gama de produtos produzidos na síntese de Fischer-Tropsch. De acordo com Dry (2002), para máxima produção de gasolina é indicado o reator de leito fluidizado fixo (FFB) com catalisador de Fe e temperatura de 340 °C; enquanto que para a máxima produção de diesel é recomendado o reator de leito de lama com catalisador de cobalto.

Na SFT, parte dos produtos oxigenados que são formados estão dissolvidos na água. Estes compostos são separados da água por meio de destilação, e utilizados na produção de produtos químicos, tais como álcoois, que, por exemplo, podem ser utilizados na fabricação de detergentes biodegradáveis. Estes produtos podem apresentar maior preço de mercado que combustíveis (DRY; STEYNBERG, 2004).

4 FUNDAMENTOS DE OTIMIZAÇÃO

4.1 Conceitos de otimização

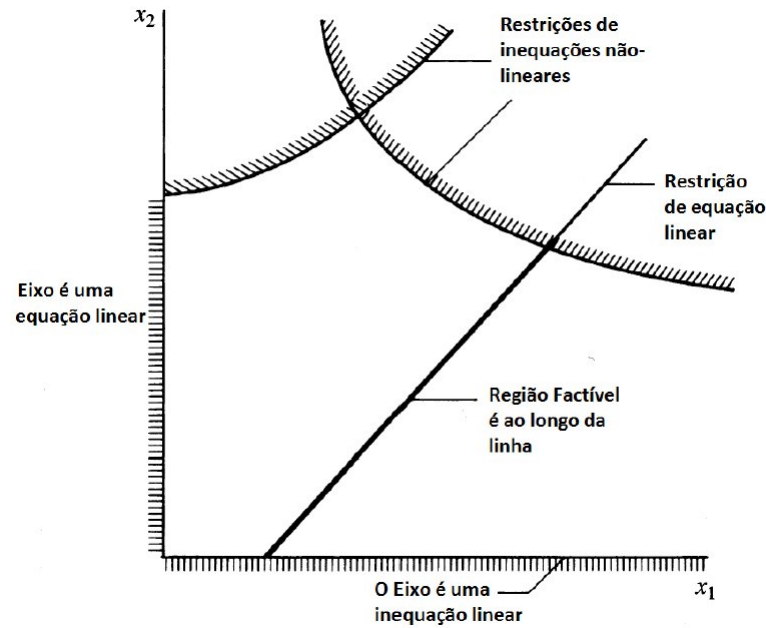
A otimização matemática consiste na utilização de métodos específicos para determinar a melhor solução de modelos algébricos com grau de liberdade maior que um. Trata-se de uma ferramenta quantitativa de tomada de decisões, podendo ser aplicada na alocação de recursos, como, por exemplo, tempo, capital, equipamentos, entre outros. Técnicas de otimização são aplicadas em diversas áreas para solução de problemas em ciências, engenharia e administração. Alguns problemas típicos de otimização em engenharia química estão associados ao projeto, controle e identificação de processos, assim como desenvolvimento de modelos (BIEGLER, 2010).

Um problema de otimização tenta encontrar a melhor solução em um sistema ou processo contendo restrições. Para isso, o modelo matemático deve conter os seguintes elementos:

- **Função objetivo:** é uma função que tem por objetivo um valor máximo ou mínimo daquilo que é otimizado, de acordo com a exigência do problema. Por exemplo lucro, custo, rendimento, tempo, distância;
- **Restrições:** são equações e inequações que limitam a escolha do valor da função objetivo;
- **Variáveis:** são valores que devem ser variados de modo que satisfaçam as restrições e determinem o valor máximo ou mínimo da função objetivo, de acordo com o problema;
- **Parâmetros:** quantidades fixas, estabelecidas para o problema. Por exemplo, as quantidades estabelecidas aos limites superiores ou inferiores de uma variável.

A complexidade da formulação matemática de um problema de otimização pode ser bem alta, envolvendo centenas de variáveis e restrições, e a solução ótima pode ser encontrada por diferentes técnicas, que empregam algoritmos. A solução ótima consiste em um conjunto de valores assumidos pelas variáveis que satisfazem as restrições, fornecendo a melhor solução para a função objetivo, dentro de uma região factível. A região factível é definida pelas restrições de igualdade e desigualdade, em que todos os pontos dentro desta região são soluções factíveis, como pode ser visto na Figura 11 (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001).

Figura 11 – Região factível de um problema de otimização contendo duas variáveis independentes e cinco restrições



Fonte: Adaptado de [Edgar, Himmelblau e Lasdon \(2001\)](#)

Quando a função objetivo e as restrições são equações lineares, a resolução do problema é realizada através de programação linear (PL). No entanto, a maioria dos problemas de engenharia apresentam-se como equações não lineares, sendo necessário utilizar programação não-linear (PNL) para resolução do problema ou, ainda, há os problemas de otimização de programação mista e inteira, contendo variáveis não contínuas (e.g., variáveis binárias) ([BIEGLER, 2010](#)). Neste trabalho será abordada a programação não-linear.

Um problema de otimização apresenta soluções mais robustas quando o problema possui funções contínuas e funções com derivadas contínuas. A descontinuidade de uma função pode causar dificuldades na otimização. Do mesmo modo, se a derivada de uma função torna-se descontínua em um determinado ponto da função, a convergência da solução ótima pode oscilar ([EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001](#)). Define-se a continuidade de uma função da seguinte forma:

Uma função de uma única variável x é contínua no ponto x_0 se:

$$\begin{aligned} &f(x_0) \text{ existir} \\ &\lim_{x \rightarrow x_0} f(x) \text{ existir} \\ &\lim_{x \rightarrow x_0} f(x) = f(x_0) \end{aligned}$$

Uma região factível pode conter pontos (variáveis) que se apresentam como soluções para um problema de otimização, mas que não são a melhor solução. A região onde estes pontos se encontram é conhecida como ótimo local (mínimo ou máximo local). Da mesma forma, a região factível que apresenta a melhor solução é chamada de ótimo global (mínimo ou máximo global). Um mínimo global assegura que: para uma função objetivo $f(\mathbf{x})$, em que \mathbf{x} é um vetor de n variáveis de decisão (x_1, \dots, x_n) em uma região factível \mathbb{F} , tal que $\mathbf{x} \in \mathbb{F}$, o mínimo global ocorre quando:

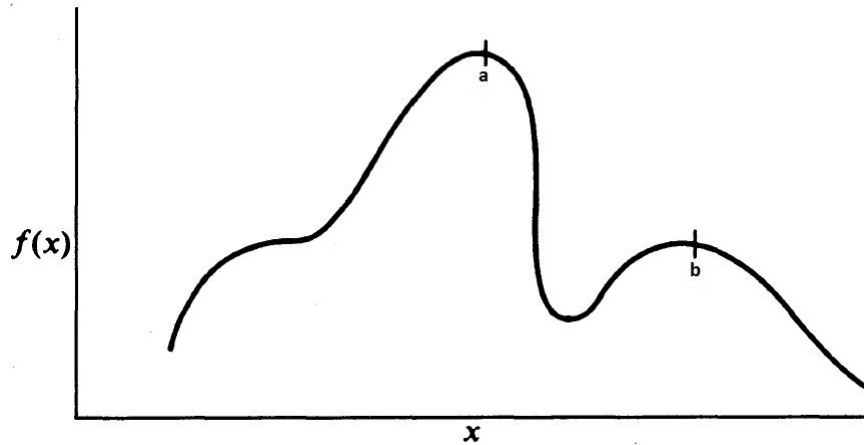
$$f(\mathbf{x}^*) \leq f(\mathbf{x}) \quad (4.1)$$

no qual \mathbf{x}^* é denominado como um conjunto de pontos do mínimo local (BIEGLER, 2010). De forma análoga, o mesmo é válido para um máximo global, ou seja:

$$f(\mathbf{x}^*) \geq f(\mathbf{x}) \quad (4.2)$$

Um problema de otimização pode conter mais de um ótimo local, sendo que todo ótimo global é também um ótimo local (Figura 12). A presença de vários mínimos ou máximos locais podem dificultar a resolução do problema.

Figura 12 – Função de uma variável independente com dois máximos locais: (a) máximo global (e máximo local); (b) máximo local

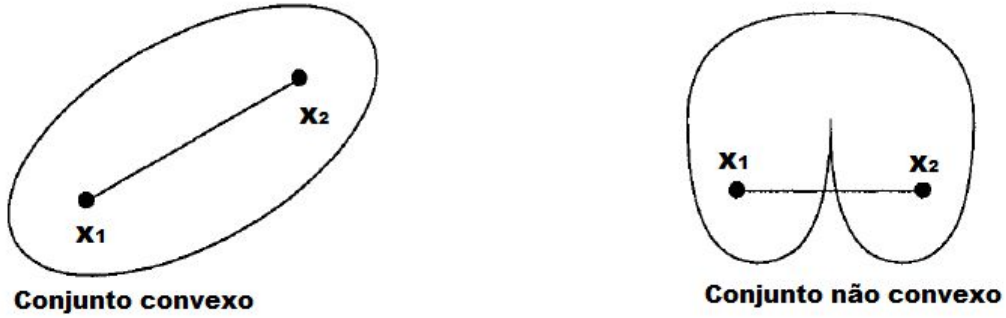


Fonte: Adaptado de Edgar, Himmelblau e Lasdon (2001)

Para garantir que um mínimo local também seja o mínimo global, a função objetivo deve ser convexa. Funções não convexas apresentam mais de um mínimo local, dificultando a busca pelo mínimo global. Um conjunto de pontos é definido como um conjunto convexo em um espaço \mathbb{R}^n , se existir um segmento de reta entre dois vetores (e.g., \mathbf{x}_1 e \mathbf{x}_2) dentro da região factível, de forma que este segmento de reta esteja dentro da região factível (EDGAR;

HIMMELBLAU; LASDON, 2001; JAHN, 2007). A Figura 13 exemplifica graficamente um conjunto convexo e outro não convexo.

Figura 13 – Conjuntos convexo e não convexo



Fonte: Adaptado de Jahn (2007)

Matematicamente, um conjunto convexo é definido da seguinte forma: para todo \mathbf{x}_1 e \mathbf{x}_2 em um conjunto convexo, existe um ponto \mathbf{x} entre \mathbf{x}_1 e \mathbf{x}_2 , tal que:

$$\mathbf{x} = \psi \mathbf{x}_1 + (1 - \psi) \mathbf{x}_2, \quad 0 \leq \psi \leq 1 \quad (4.3)$$

que também está contido no conjunto convexo. ψ é uma constante.

Uma função $f(\mathbf{x})$ é convexa em um conjunto factível \mathbb{F} , se garantir a seguinte relação:

$$f[\psi \mathbf{x}_1 + (1 - \psi) \mathbf{x}_2] \leq \psi f(\mathbf{x}_1) + (1 - \psi) f(\mathbf{x}_2), \quad 0 \leq \psi \leq 1 \quad (4.4)$$

Se uma função $f(\mathbf{x})$ é convexa, então $-f(\mathbf{x})$ é côncava. A Figura 14 ilustra o conceito de função convexa, para uma função de uma variável.

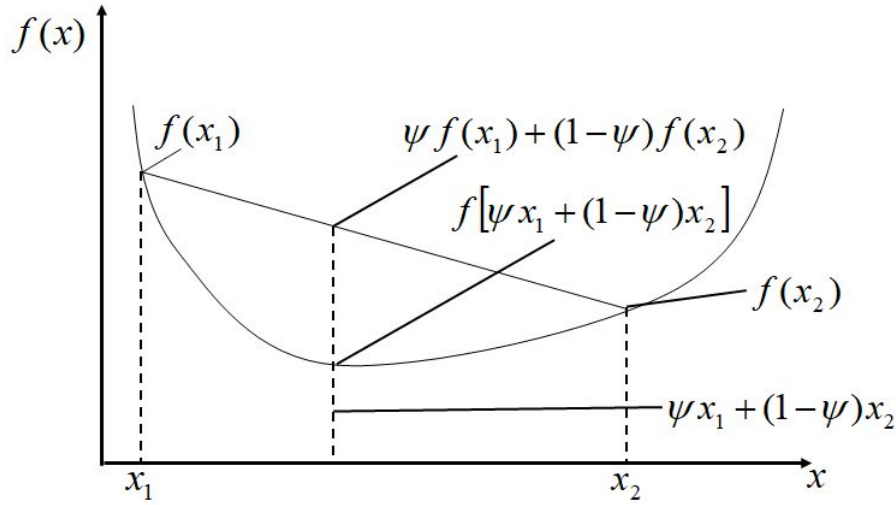
Se a seguinte condição for satisfeita:

$$f[\psi \mathbf{x}_1 + (1 - \psi) \mathbf{x}_2] < \psi f(\mathbf{x}_1) + (1 - \psi) f(\mathbf{x}_2), \quad 0 \leq \psi \leq 1 \quad (4.5)$$

então a função $f(\mathbf{x})$ é estritamente convexa. Da mesma forma, se $f(\mathbf{x})$ é estritamente convexa, então $-f(\mathbf{x})$ é estritamente côncava.

Para determinar se uma função é convexa ou côncava, a matriz simétrica das derivadas parciais de segunda ordem de x_i , $\nabla^2 f(\mathbf{x})$, também conhecida como matriz

Figura 14 – Função convexa



Fonte: Próprio autor

Hessiana, $\mathbf{H}(\mathbf{x})$:

$$\nabla^2 f(\mathbf{x}) \equiv \mathbf{H}(\mathbf{x}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x_1^2} & \cdots & \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x_n \partial x_1} & \cdots & \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x_n^2} \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

deve seguir os seguintes critérios:

1. Se e somente se os autovalores de $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ são maiores que 0 ($\mathbf{x}^T \mathbf{H} \mathbf{x} > 0, \forall \mathbf{x} \neq 0$), então $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ é definida positiva e $f(\mathbf{x})$ é estritamente convexa;
2. Se e somente se os autovalores de $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ são menores que 0 ($\mathbf{x}^T \mathbf{H} \mathbf{x} < 0, \forall \mathbf{x} \neq 0$), então $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ é definida negativa e $f(\mathbf{x})$ é estritamente côncava;
3. Se e somente se os autovalores de $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ são maiores ou iguais a 0 ($\mathbf{x}^T \mathbf{H} \mathbf{x} \geq 0, \forall \mathbf{x} \neq 0$), então $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ é semidefinida positiva e $f(\mathbf{x})$ é convexa;
4. Se e somente se os autovalores de $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ são menores ou iguais a 0 ($\mathbf{x}^T \mathbf{H} \mathbf{x} \leq 0, \forall \mathbf{x} \neq 0$), então $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ é semidefinida negativa e $f(\mathbf{x})$ é côncava.

Uma matriz Hessiana é indefinida se possuir autovalores maiores e menores que 0 ao mesmo tempo, e a função não é convexa e nem côncava (FLOUDAS, 1995; EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001). A Tabela 5 apresenta de forma resumida a relação de $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ e $f(\mathbf{x})$ para os critérios de concavidade e convexidade de uma função.

Tabela 5 – Relação entre a função $f(\mathbf{x})$ e a matriz Hessiana $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ para o critério de convexidade e concavidade

$f(\mathbf{x})$ é	$\mathbf{H}(\mathbf{x})$ é	Todos os autovalores de $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ são
Estritamente convexa	Definida positiva	>0
Convexa	Semidefinida positiva	≥ 0
Côncava	Semidefinida negativa	≤ 0
Estritamente côncava	Definida negativa	<0

Fonte: Adaptado de [Edgar, Himmelblau e Lasdon \(2001\)](#)

4.2 Programação não-linear (PNL)

Problemas de programação não-linear são mais complexos de serem resolvidos, o que resulta na existência de diferentes métodos para resolver estes tipos de problemas. Um problema de PNL apresenta uma função objetivo não-linear a ser minimizada (ou maximizada), e restrições de igualdade e desigualdade, lineares e/ou não-lineares. A Equação (4.7) exemplifica uma estrutura de PNL:

$$\begin{aligned}
 \text{Minimizar :} \quad & f(\mathbf{x}) \quad \mathbf{x} = [x_1 \ x_2 \ \cdots \ x_n]^T \\
 \text{Sujeito a:} \quad & h_i(\mathbf{x}) = b_i \quad i = 1, 2, \dots, m \\
 & g_j(\mathbf{x}) \leq c_j \quad j = 1, 2, \dots, r
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

em que $f(\mathbf{x})$ é a função objetivo; \mathbf{x} representa as n -variáveis contínuas do problema; $h_i(\mathbf{x})$ e $g_j(\mathbf{x})$ são restrições de igualdade e desigualdade, respectivamente; e, por fim, b_i e c_j são parâmetros do modelo, sendo que m e r são as quantidades de restrições de igualdade e desigualdade, respectivamente.

Ainda é possível existir problemas de PNL que não contenham restrição, sendo chamados problemas sem restrições. E apesar de parecerem mais simples, estes tipos de problemas podem não ser triviais devido a existência de múltiplos mínimos locais ([BAZARAA; SHERALI; SHETTY, 2006](#)).

Um ponto ótimo \mathbf{x}^* deve satisfazer as condições necessárias e suficientes para a otimização. Em um problema sem restrições, as condições necessárias e suficientes que garantem que \mathbf{x}^* é um ponto ótimo são as seguintes ([EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001](#)):

- $f(\mathbf{x})$ é duas vezes diferenciável em \mathbf{x}^* (condição necessária);
- $\nabla f(\mathbf{x}^*) = 0$, isto é, deve existir um ponto estacionário em \mathbf{x}^* (condição necessária);
- $\mathbf{H}(\mathbf{x}^*)$ é definida positiva para um mínimo existente em \mathbf{x}^* , e definida negativa para um máximo existente em \mathbf{x}^* (condição suficiente).

Em um problema de programação não-linear com restrições, as condições necessárias de primeira ordem são conhecidas como condições de Karush-Kuhn-Tucker (KKT). Para problemas que contêm restrições de igualdade e desigualdade, as condições de KKT são definidas em termos de uma função Lagrangiana (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001; BIEGLER, 2010). A Equação (4.8) exemplifica uma função Lagrangiana a partir do problema de otimização não-linear (4.7).

$$\mathcal{L}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\lambda}, \mathbf{u}) = f(\mathbf{x}) + \sum_{i=1}^m \lambda_i [h_i(\mathbf{x}) - b_i] + \sum_{j=1}^r \mathbf{u}_j [g_j(\mathbf{x}) - c_j] \quad (4.8)$$

em que $\boldsymbol{\lambda}$ e \mathbf{u} são valores constantes chamados de multiplicadores de Lagrange. As condições de KKT dizem que se \mathbf{x}^* é um mínimo local na Equação (4.8), então existem multiplicadores de Lagrange ($\boldsymbol{\lambda}^*$ e \mathbf{u}^*), tal que \mathbf{x}^* é um ponto estacionário da função Lagrangiana (4.9).

$$\nabla_x \mathcal{L}(\mathbf{x}^*, \boldsymbol{\lambda}^*, \mathbf{u}^*) = \nabla f(\mathbf{x}^*) + \sum_{i=1}^m \lambda_i^* \nabla h_i(\mathbf{x}^*) + \sum_{j=1}^r \mathbf{u}_j^* \nabla g_j(\mathbf{x}^*) = 0 \quad (4.9)$$

Além disso, as restrições devem assegurar as condições de factibilidade e de complementariedade. A condição de factibilidade deve garantir que:

$$h_i(\mathbf{x}^*) = 0 \quad (4.10)$$

$$g_j(\mathbf{x}^*) \leq 0 \quad (4.11)$$

A condição de complementariedade está associada com restrições ativas (quando $g_j(\mathbf{x}^*) = 0$) e restrições inativas (quando $g_j(\mathbf{x}^*) < 0$) de modo que as seguintes complementariedades devem ser satisfeitas:

$$\mathbf{u}_j^* \cdot g_j(\mathbf{x}^*) = 0 \quad (4.12)$$

$$\mathbf{u}_j^* \geq 0 \quad (4.13)$$

As condições de KKT são condições necessárias e suficientes para problemas que são convexos com funções suaves, garantido que o mínimo local seja, também, um mínimo global. Porém muitos problemas reais não satisfazem estas condições e frequentemente não garantem que um conjunto de pontos, que satisfazem as condições de KKT, seja um ótimo local ou global. Os algoritmos numéricos utilizados para resolver estes tipos de problemas, que pode conter centenas de variáveis, terminam quando as condições de KKT satisfazem uma determinada tolerância (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001).

Se as condições necessárias de KKT são satisfeitas para qualquer mínimo ou máximo local, então é necessário que as condições suficientes de segunda ordem garantam o ótimo. As condições de otimização de segunda ordem são determinadas através da matriz Hessiana da função Lagrangeana ($\nabla_x^2 \mathcal{L} \equiv \mathbf{H}$), e deve assegurar o seguinte critério:

$$\mathbf{y}^T \nabla_x^2 \mathcal{L}(\mathbf{x}^*, \boldsymbol{\lambda}^*, \mathbf{u}^*) \mathbf{y} \geq 0 \quad (4.14)$$

em que \mathbf{y} é um vetor diferente de zero, no qual o conjunto de pontos de \mathbf{y} é ortogonal ao gradiente das restrições ativas ($\nabla_x g_j(\mathbf{x}^*)$). Estes vetores formam um plano tangente para as restrições ativas. O gradiente das restrições ativas é conhecido como matriz Jacobiana ($\mathbf{J} \equiv \nabla_x g_j(\mathbf{x})$) e deve garantir o seguinte critério do plano tangente (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001; NOCEDAL; WRIGHT, 2006; BIEGLER, 2010):

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}^*) \mathbf{y} = 0 \quad (4.15)$$

Se a otimização não contém nenhuma restrição ativa, então a Equação (4.14) deve garantir que todo vetor \mathbf{y} , e os multiplicadores de Lagrange $\boldsymbol{\lambda}^*$ e \mathbf{u}^* são iguais a zero. Consequentemente $\nabla_x^2 \mathcal{L} = \nabla_x^2 f$, sendo que \mathbf{x}^* é um ponto estacionário e um mínimo de f .

Os problemas de programação não-linear podem ser resolvidos por diferentes técnicas. Os métodos existentes para solução de problemas de otimização são classificados como métodos diretos e métodos indiretos. Os métodos diretos buscam a solução ótima utilizando as restrições de maneira explícita, enquanto que a maioria dos métodos indiretos são resolvidos como uma sequência de problemas de minimização sem restrições (RAO, 2009). A Tabela 6 apresenta alguns dos principais algoritmos de otimização a partir de métodos diretos e indiretos.

Tabela 6 – Técnicas de otimização não-linear com restrições

Métodos diretos	Métodos indiretos
Busca randômica	Técnica de transformação de variáveis
Busca heurística	Função pênalti interior
Programação linear sequencial	Função pênalti exterior
Programação quadrática sequencial (SQP)	
Gradiente reduzido generalizado (GRG)	

Fonte: Adaptado de Rao (2009)

De acordo com Rao (2009), os métodos mais robustos e eficientes para PNL são: o gradiente reduzido generalizado (GRG), programação quadrática sequencial (SQP) e o método da função pênalti. Porém, cada um destes métodos possui suas limitações, sendo necessário um estudo prévio para definir o melhor algoritmo a ser implementado em um

determinado problema, de acordo com as equações utilizadas. Por exemplo, os algoritmos heurísticos são mais indicados para problemas com múltiplos mínimos locais.

4.3 GAMS (*General Algebraic Modeling System*)

A implementação de um algoritmo de otimização exige uma interface. Existem diferentes programas com interfaces de alto nível para resolução destes problemas, tais como planilhas e sistemas de modelos algébricos. Todos estes *softwares* possuem um ou mais pacotes de algoritmos de otimização (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001). O *software* GAMS (*General Algebraic Modeling System*) possui uma ambiente de linguagem algébrica de alto nível para resolução de modelos complexos, capaz de resolver diferentes tipos problemas de otimização. Além disso, o GAMS contém diversos pacotes de algoritmos de otimização, também conhecidos como *solvers* (BROOKE et al., 1998).

O GAMS foi desenvolvido na década de 1980, pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento do Banco Mundial em Washington para resolução de modelos de programação matemática de diferentes graus de complexidade e tamanho (BROOKE et al., 1998). Devido à sua interface, o desenvolvimento do GAMS permitiu a descrição dos modelos de maneira independente dos algoritmos de otimização, diminuindo o tempo exigido para análise e desenvolvimento dos programas. Pois a construção de modelos demandava muito tempo para organizar e escrever os dados do programa, e então executar o algoritmo na forma de programação matemática (ROSENTHAL, 2016).

O GAMS possibilita a resolução de diferentes tipos de problemas: programação linear, programação não-linear, programação linear inteira mista, programação não-linear inteira mista, entre outros. Os *solvers* mais utilizados em programação não-linear no GAMS são: CONOPT, KNOPT, MINOS, SNOPT e LGO (ANDREI, 2013).

O CONOPT é o *solver* mais indicado para resolver problemas de programação não-linear com restrições, devido à sua capacidade de resolver problemas grandes e escassos. O CONOPT foi proposto por Drud (1985), e é uma adaptação do algoritmo do gradiente reduzido generalizado (GRG). Porém a versão do CONOPT presente no GAMS possui algumas modificações em comparação a versão inicial do Drud (1985) .

Através de uma revisão na literatura notou-se que vários autores (VISWANATHAN; GROSSMANN, 1993; AVAMI; SABOOHI, 2011; ROSSI et al., 2011; VOLL et al., 2011; YANCY-CABALLERO; GUIRARDELLO, 2013; FREITAS; GUIRARDELLO, 2015a) empregaram o gradiente reduzido generalizado por meio do *solver* CONOPT para solução de problemas de equilíbrio químico e de fases; o que levou a adotar este *solver* como principal algoritmo para solução do problema de equilíbrio investigado neste trabalho.

4.4 O método do Gradiente Reduzido Generalizado (GRG)

O gradiente reduzido generalizado (GRG) é um algoritmo de busca de solução ótima para problemas de programação não-linear, e foi desenvolvido na década de 1960, por [Abadie \(1969\)](#). Desde então, alguns pesquisadores ([LASDON; WARREN, 1978](#)) apresentaram diferentes modificações e melhoras para o método primitivo. O GRG faz a busca da solução ótima dentro da região factível, estabelecida pelas restrições.

Para determinar a solução ótima o GRG utiliza um método de descida na região factível, ou seja, o algoritmo faz uma busca por pontos (variáveis) que satisfaçam as restrições, ocorrendo iterações sucessivas, tal que a função objetivo decresça a cada iteração, até que o ponto seja suficiente para ser um ótimo. De maneira geral, o GRG é descrito passo a passo, para um problema sem restrições, da seguinte forma ([EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001](#)):

1. A partir de um ponto inicial \mathbf{x}^k , em que k é o número de iterações do vetor \mathbf{x} , deve-se calcular o gradiente de $f(\mathbf{x})$: $\nabla f(\mathbf{x}^k)$;
2. Se \mathbf{x}^k é próximo suficiente do ótimo, então pare;
3. Caso \mathbf{x}^k não seja próximo suficiente do ótimo, então deve-se calcular a direção de busca \mathbf{d}^k do próximo ponto, tal que $\mathbf{d}^k = -\nabla f(\mathbf{x}^k)$;
4. Determinar o quão distante mover-se na direção \mathbf{d}^k a partir de \mathbf{x}^k . Esta distância é denominada α^k , e é determinada através da minimização de $f(\mathbf{x}^k + \alpha^k \mathbf{d}^k)$. Após determinar α^k , é necessário calcular o próximo ponto: $\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k + \alpha^k \mathbf{d}^k$, tal que $\alpha^k \geq 0$;
5. Por fim, substituir o valor atual de \mathbf{x}^k por \mathbf{x}^{k+1} , e retornar ao primeiro passo.

No caso de problemas que contenham restrições, o GRG expressa algumas variáveis em função de outras; e no caso de restrições de desigualdade são adotadas variáveis de folga para resolver o problema. Quando uma função de restrição expressa uma variável em função de outra, a variável independente é chamada de não básica, enquanto que a variável dependente é conhecida como básica. A partir destas condições o algoritmo trabalha com as restrições e a função objetivo, buscando o mínimo por meio do método de descida ([EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001](#)).

Dentre as principais vantagens deste algoritmo, destaca-se o fato de que o GRG não depende da estrutura espacial do problema, tal como a convexidade. Além disso, o GRG provavelmente é o método mais robusto em comparação aos métodos de programação linear sequencial e programação quadrática sequencial ([EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001](#); [LUENBERGER; YE, 2008](#)).

5 METODOLOGIA

5.1 Equilíbrio termodinâmico

O equilíbrio de fases é muito importante para o entendimento de fenômenos que estão relacionados aos processos químicos. Por exemplo, uma vez que o equilíbrio termodinâmico é alcançado, é possível obter informações como: capacidade de dissolução de um solvente e composição das fases presentes em um sistema no equilíbrio. Quando um sistema fechado está em equilíbrio não ocorrem variações nas propriedades macroscópicas. Ou seja, a temperatura, a pressão, a composição das fases e o potencial químico de um sistema multicomponente tornam-se estáticos (SMITH; NESS; ABBOTT, 2001). Nessa condição de equilíbrio, a temperatura (T), a pressão (P) e o potencial químico (μ) de um sistema contendo i -componentes e π -fases estão equalizados da seguinte forma (O'CONNELL; HAILE, 2005):

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (5.1)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (5.2)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\pi)} \quad (i = 1, 2, \dots, NC) \quad (5.3)$$

Em um sistema reacional heterogêneo, no qual o equilíbrio térmico (5.1) e mecânico (5.2) são atingidos (temperatura e pressão constante), o equilíbrio químico ocorre quando a taxa de reação é nula. Termodinamicamente, quando a soma das forças motrizes de uma reação j é igual a zero (SMITH; MISSEN, 1982):

$$\sum_{i=1}^{NC} \nu_{ij} \cdot \mu_i^{\pi} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, NR) \quad (5.4)$$

Os índices sobrescritos π indicam a fase dos componentes, sendo que o índice subscrito i corresponde ao componente da respectiva fase. O termo ν_{ij} representa o coeficiente estequiométrico do componente i na reação j . Enquanto que μ_i^{π} representa o potencial químico do componente i na fase π . NC representa o número de componentes e NR o número de reações.

Para atingir o equilíbrio químico e de fases, além das condições estabelecidas pelas Equações (5.1)-(5.4), é necessário que a energia Gibbs seja a mínima possível, com relação

às possíveis alterações do sistema. No cálculo de equilíbrio termodinâmico, a energia livre de Gibbs tem que ser minimizada, visando à obtenção de um ponto estável (mínimo global de G) (CASTIER; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1989; MICHELSEN, 1994).

A abordagem da minimização da energia de Gibbs para o cálculo de equilíbrio multifásico foi desenvolvida em vários estudos (NICHITA; BROSETA; HEMPTINNE, 2006; LI, 2007; DEREVICH et al., 2013). Este método permite determinar a composição de um sistema multicomponente com diferentes fases presentes (i.e., fase gasosa, líquida e sólida) de forma robusta e estável. A vantagem dessa metodologia está no fato da obtenção da solução em uma etapa única, sem a necessidade de considerações no número de fases.

Apesar disso, modelos termodinâmicos, para determinar o equilíbrio, assim como outras propriedades físicas (entalpia, entropia, etc.), contêm vários sistemas de equações não lineares. A formulação matemática desses modelos muitas vezes conduzem a soluções que demandam um alto esforço computacional. O cálculo do equilíbrio de fases, geralmente, é não convexo para a maioria dos modelos não-ideais, pois as equações apresentam descontinuidades, devido ao não conhecimento do número de fases, *a priori*. Portanto, tornam-se necessários métodos rigorosos para solução de problemas de otimização global (DOWLING, 2015).

Geralmente, modelos de equilíbrio de fases que implementam equações de estado, utilizam métodos iterativos ou heurísticos para solução de problemas (DOWLING; BIEGLER, 2015). Kamath, Biegler e Grossmann (2010) desenvolveram uma abordagem matemática em ambiente orientado a equações, no qual eles utilizaram programação não-linear para resolver problemas de equilíbrio de fases. Em continuidade ao trabalho de Kamath, Biegler e Grossmann (2010), Dowling et al. (2015) implementaram o uso de algumas restrições de complementariedade, para evitar uma solução de equilíbrio de fases não-física. Essa abordagem é detalhada nos próximos tópicos.

As restrições de complementariedade são utilizadas como uma estratégia para transformar modelos matemáticos com funções descontínuas em um sistema de equações sem descontinuidade (BIEGLER, 2010).

A metodologia aplicada, neste trabalho, consiste na reformulação do ambiente orientado a equação, desenvolvido por Kamath, Biegler e Grossmann (2010) e Dowling et al. (2015), utilizando a minimização da energia de Gibbs para predizer a composição e as fases do sistema de Fischer-Tropsch, no equilíbrio termodinâmico. Desta forma, este capítulo é dividido nas seguintes etapas:

1. Estabeleceu-se a abordagem de equilíbrio químico e de fases combinados para um sistema ideal, considerando a possível formação da fase líquida e gasosa. Os resultados obtidos nessa etapa foram utilizados como estimativas iniciais para o modelo não ideal;

2. Estabeleceu-se a abordagem de equilíbrio de fases utilizando o modelo orientado a equação, e as restrições de complementariedade, para um sistema real. Depois, foi feita a validação do modelo, comparando os resultados simulados com dados experimentais;
3. Por fim, estabeleceu-se a abordagem de equilíbrio químico e de fases combinados para o sistema de Fischer-Tropsch, utilizando as equações cúbicas de estado a partir de um ambiente orientado a equação.

5.2 Energia livre de Gibbs

O estado de equilíbrio em um sistema a temperatura e pressão constantes pode ser calculado a partir da energia livre de Gibbs (G), sendo que o sistema se encontra em equilíbrio quando G atinge um valor mínimo, satisfazendo as restrições de não negatividade da quantidade de matéria de cada componente em cada fase, e a restrição estequiométrica (SANDLER, 2006). A energia de Gibbs de um sistema multicomponente e multifásico é dada por:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{\pi=1}^{NF} \mu_i^{\pi} n_i^{\pi} \quad (5.5)$$

em que G é a energia livre de Gibbs, NF representa o número de fases presentes no sistema e n_i^{π} corresponde ao número de mols de um componente i em sua respectiva fase π . Como na SFT pode ocorrer a formação das fases gasosa, líquida (orgânica e aquosa) e sólida (carvão), neste trabalho serão abordadas todas essas fases.

A energia de Gibbs, também, pode ser representada pela forma diferencial, da seguinte maneira:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{NC} \sum_{\pi=1}^{NF} \mu_i^{\pi} dn_i^{\pi} \quad (5.6)$$

em que S é a entropia e V o volume.

A partir da energia de Gibbs pode-se obter a equação de Gibbs-Duhem (5.7) (SANDLER, 2006). De acordo com Koretsky (2012), a equação de Gibbs-Duhem estabelece vínculos entre as propriedades parciais molares dos diferentes componentes de uma mistura.

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^{NC} \sum_{\pi=1}^{NF} n_i^{\pi} d\mu_i^{\pi} = 0 \quad (5.7)$$

O potencial químico da espécie química i na fase π pode ser calculado utilizando-se a fugacidade de i nesta mesma fase:

$$\mu_i^\pi = \mu_i^\circ(T) + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\hat{f}_i^\pi}{f_i^\circ} \right) \quad (5.8)$$

Tal que, $\mu_i^\circ(T)$ representa o potencial químico padrão de i . A fugacidade da espécie i na fase π (\hat{f}_i^π) é calculada tendo como referencial a fugacidade da espécie i pura (f_i°) em um estado de referência (estado padrão), R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

O estado padrão é um estado particular de uma espécie em condições específicas de temperatura, pressão, composição e estado de agregação. O estado padrão de uma espécie na fase gasosa é dado pela substância pura no estado de gás ideal a 1 bar e na temperatura do sistema, enquanto que para os líquidos e sólidos trata-se do líquido ou sólido puro a 1 bar (SMITH; NESS; ABBOTT, 2001).

A fugacidade de um sistema multicomponente na fase vapor e líquida pode ser calculada pelo método phi-phi ($\phi - \phi$) ou phi-gama ($\phi - \gamma$). Ao considerar o método phi-phi, as fugacidades de ambas fases são calculadas da seguinte forma:

$$\hat{f}_i^g = \hat{\phi}_i^g \cdot y_i \cdot P \quad (5.9)$$

$$\hat{f}_i^l = \hat{\phi}_i^l \cdot x_i \cdot P \quad (5.10)$$

E, ao considerar o método phi-gama, a fugacidade da fase vapor e líquida pode ser calculada a partir das Equações (5.11) e (5.12), respectivamente:

$$\hat{f}_i^g = \hat{\phi}_i \cdot y_i \cdot P \quad (5.11)$$

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^{\circ,l} \quad (5.12)$$

Tal que:

y_i : é a fração molar do componente i na fase vapor, $y_i = \frac{n_i^g}{\sum_{i=1}^{NC} n_i^g}$;

$\hat{\phi}_i$: é o coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor (g)/líquida (l);

x_i : é a fração molar do componente i na fase líquida, $x_i = \frac{n_i^l}{\sum_{i=1}^{NC} n_i^l}$;

γ_i : é o coeficiente de atividade do componente i na fase líquida;

$f_i^{\circ,l}$: é a fugacidade de referência da fase líquida.

A fugacidade de referência da fase líquida é representada pela Equação (5.13):

$$f_i^{\circ,l} = P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \cdot PF_i \quad (5.13)$$

A pressão de saturação (P_i^{sat}) pode ser definida pela equação de Antoine (5.14) (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2000), ϕ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade de saturação do componente i e PF_i é o fator de *Poynting*.

$$\ln(P_i^{sat}) = A_i - \frac{B_i}{C_i + T} \quad (5.14)$$

Os valores de A_i , B_i e C_i são constantes, e obtidos através da literatura. Pode-se considerar que tanto o fator de *Poynting*, quanto o coeficiente de fugacidade de saturação são aproximadamente iguais a um ($PF_i \approx 1$, $\phi_i^{sat} \approx 1$). Deste modo, a Equação (5.12) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^{sat} \quad (5.15)$$

Para o cálculo do potencial químico, considerando o modelo ideal, é utilizado o método phi-gama ($\phi - \gamma$). Enquanto que para o modelo real, utilizou-se a abordagem phi-phi ($\phi - \phi$), pois as reações de Fischer-Tropsch ocorrem em altas temperaturas e pressões; sendo o modelo $\phi - \phi$, o mais adequado.

A partir das Equações (5.11) e (5.15), o potencial químico (5.8) de uma espécie i na fase gasosa pode ser calculado pela Equação (5.16), já o potencial químico na fase líquida é calculado pela Equação (5.17), considerando que a fugacidade no estado padrão é igual a pressão padrão ($P_0 = 1$ bar).

$$\mu_i^g = \mu_i^{\circ}(T) + R \cdot T \cdot (\ln \hat{\phi}_i + \ln y_i + \ln P) \quad (5.16)$$

$$\mu_i^l = \mu_i^{\circ}(T) + R \cdot T \cdot (\ln \gamma_i + \ln x_i + \ln P_i^{sat}) \quad (5.17)$$

O potencial químico padrão depende da temperatura, e pode ser obtido a partir das seguintes relações:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i} = \bar{G}_i, \quad \forall i \quad (5.18)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{R \cdot T} \right)_P = -\frac{\bar{H}_i}{R \cdot T^2} \quad (5.19)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T}\right)_P = Cp_i \quad (5.20)$$

A entalpia parcial molar de cada componente (\bar{H}_i) pode ser calculada através do calor específico a pressão constante (Cp_i). E o calor específico, por sua vez, pode ser obtido por meio de expressões polinomiais atribuídas à temperatura. Poling, Prausnitz e O'Connell (2000) sugerem a seguinte relação para determinar o calor específico de um gás ideal:

$$Cp_i^{gi} = a_{0,i} + a_{1,i}T + a_{2,i}T^2 + a_{3,i}T^3 + a_{4,i}T^4 \quad (5.21)$$

De modo que os valores $a_{0,i}$, $a_{1,i}$, $a_{2,i}$, $a_{3,i}$ e $a_{4,i}$ são parâmetros conferidos para cada espécie i e obtidos na literatura, em bancos de dados termodinâmicos.

Para obter uma expressão através da relação (5.19) é necessário integrar a Equação (5.20) de T_0 até T :

$$\int_{H_i^\circ(T_0)}^{\bar{H}_i(T)} d\bar{H}_i = \int_{T_0}^T Cp_i dT \quad (5.22)$$

Tal que T_0 é igual a 298,15 K, e H_i° é a entalpia de formação no estado de referência, que pode ser representada como: $H_i^\circ(T_0) = \Delta H_{f,i}^\circ$. Ao substituir (5.21) em (5.22) e integrar, obtém-se a seguinte expressão:

$$\bar{H}_i(T) = \Delta H_{f,i}^\circ + a_{0,i}(T - T_0) + \frac{a_{1,i}}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{a_{2,i}}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{a_{3,i}}{4}(T^4 - T_0^4) + \frac{a_{4,i}}{5}(T^5 - T_0^5) \quad (5.23)$$

Por fim, ao substituir a Equação (5.23) na Equação (5.19) e integrando-a de T_0 até T , tal que $\mu_i^\circ(T_0) = \Delta G_{f,i}^\circ$, chega-se na Equação (5.24).

$$\begin{aligned} \mu_i^\circ(T) = & \left(\frac{T}{T_0}\right) \Delta G_{f,i}^\circ + \left(\Delta H_{f,i}^\circ - a_{0,i}T_0 - \frac{a_{1,i}}{2}T_0^2 - \frac{a_{2,i}}{3}T_0^3 - \frac{a_{3,i}}{4}T_0^4 - \frac{a_{4,i}}{5}T_0^5\right) \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \\ & - a_{0,i}T \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{a_{1,i}}{2}(T^2 - T_0T) - \frac{a_{2,i}}{6}(T^3 - T_0^2T) \\ & - \frac{a_{3,i}}{12}(T^4 - T_0^3T) - \frac{a_{4,i}}{20}(T^5 - T_0^4T) \end{aligned} \quad (5.24)$$

As expressões para determinar o coeficiente de fugacidade de uma espécie em uma mistura são bem complexas, relacionando-se com as equações de estado (EDE). Para o cálculo do coeficiente de fugacidade na fase gasosa, podem ser utilizadas as equações de estado de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976) e de Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972). O cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida pode ser realizado

a partir de diferentes modelos, tais como o NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*) (RENON; PRUASNITZ, 1968), UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*) (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975) ou UNIFAC (*UNIQUAC Functional Group Activity Coefficient*) (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975).

5.3 Formulação de equilíbrio termodinâmico para modelo ideal (Lei de Raoult)

A minimização da energia de Gibbs a partir de um modelo termodinâmico ideal é o ponto de partida para um modelo mais rigoroso, como as equações cúbicas de estado. Nesse caso, ao considerar um modelo ideal, assume-se que o coeficiente de fugacidade (para fase gasosa), e o coeficiente de atividade (para fase líquida) como sendo iguais a 1, ou seja: $\phi = 1$ e $\gamma = 1$. Desse modo, o equilíbrio líquido-vapor é calculado pela lei de Raoult, e não é necessário uma estimativa inicial para os cálculos, pois trata-se de um modelo robusto, apresentado por diferentes autores (SMITH; MISSEN, 1982; CALDWELL; Van VUUREN, 1986; MASUKU et al., 2012).

Ao considerar o cálculo do equilíbrio de fases através da lei de Raoult, as Equações (5.16) e (5.17), são representadas da seguinte forma:

$$\mu_i^g = \mu_i^\circ(T) + R \cdot T \cdot (\ln y_i + \ln P) \quad (5.25)$$

$$\mu_i^l = \mu_i^\circ(T) + R \cdot T \cdot (\ln x_i + \ln P_i^{sat}) \quad (5.26)$$

Contudo, na síntese de Fischer-Tropsch pode ocorrer a formação de duas fases líquidas imiscíveis: uma fase líquida orgânica (*l*) e uma fase aquosa (*aq*). Portanto, é necessário acrescentar uma nova equação ao modelo para cálculo do potencial químico na fase aquosa. Como essa fase é rica em água, a lei de Henry pode ser utilizada para prever a solubilidade de alguns compostos gasosos dissolvidos na fase aquosa. A fugacidade e o potencial químico na fase aquosa, para compostos dissolvidos em água, a partir da lei de Henry pode ser descrita da seguinte forma:

$$\hat{f}_i^{aq} = x_i^{aq} \cdot \mathcal{H}_i, \quad \forall x_i^{aq} \neq x_{\text{H}_2\text{O}}^{aq} \quad (5.27)$$

$$\mu_i^{aq} = \mu_i^\circ(T) + R \cdot T \cdot (\ln x_i^{aq} + \ln \mathcal{H}_i), \quad \forall x_i^{aq} \neq x_{\text{H}_2\text{O}}^{aq} \quad (5.28)$$

em que \mathcal{H}_i corresponde a constante de Henry, e pode ser obtida a partir da dados experimentais encontrados na literatura. O NIST (National Institute of Standards and Technology)

(2017) fornece dados experimentais da constante de Henry para diferentes compostos dissolvidos em água. A Equação (5.28) pode ser aplicada para todos componentes, exceto para água. A composição de água deve ser predita a partir da lei de Raoult - Equação (5.26).

A lei de Henry pode ser aplicada quando um determinado componente i encontra-se em diluição infinita. Além disso, a lei de Raoult torna-se inapropriada quando a temperatura do sistema é superior à temperatura crítica de um componente i presente neste sistema, pois impossibilita o cálculo da pressão de saturação, P_i^{sat} (SMITH; NESS; ABBOTT, 2001). Deste modo, a fugacidade da fase líquida orgânica pode ser calculada através da lei Henry para cada componente quando a temperatura do sistema for maior que a temperatura crítica de um componente i ($T_{sis} > T_{c,i}$).

5.4 Modelo termodinâmico baseado em um ambiente orientado a equação

A metodologia empregada para descrever o equilíbrio pode ser descrita pela lei dos gases ideais, quando o sistema encontra-se em baixas pressões. Quando altas pressões são aplicadas, como é o caso da síntese de Fischer-Tropsch, o melhor modelo é aquele baseado em uma equação de estado, no qual os cálculos de equilíbrio em misturas de vários componentes, com tamanhos e propriedades diferentes, podem ser efetuados.

Nesta seção, é apresentado o modelo para o cálculo do equilíbrio de fases baseado nas restrições de complementariedade, de forma que a minimização da energia de Gibbs é escrita a partir das condições de otimização de Karush-Kuhn-Tucker (KKT), como proposto pelos seguintes autores: Biegler (2010), Kamath, Biegler e Grossmann (2010), Dowling et al. (2015). Esse modelo é aplicado para determinar o equilíbrio líquido-vapor de um sistema multicomponente sem reação química, e depois é estendido para o cálculo de equilíbrio químico e de fases combinados para as reações de Fischer-Tropsch.

A abordagem da minimização da energia de Gibbs a temperatura e pressão constantes, considerando as restrições de não negatividade do número de mols das espécies i e de balanço de massa, sem reação, podem ser escritas como um problema de otimização da seguinte forma:

$$\text{Minimizar:} \quad G(T, P, n_i^g, n_i^l) = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \cdot \mu_i^g + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \cdot \mu_i^l \quad (5.29a)$$

$$\text{Sujeito a:} \quad n_i^g + n_i^l = n_i^0 \quad (5.29b)$$

$$n_i^g, n_i^l \geq 0 \quad (5.29c)$$

Tal que, n_i^0 corresponde ao número de mols iniciais de cada componente i na mistura. Ao aplicar a função Lagrangiana (Equação (4.8)) à minimização da energia de Gibbs, obtém-se:

$$\mathcal{L} = G(T, P, n_i^g, n_i^l) - \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \cdot \mathbf{u}_i^g - \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \cdot \mathbf{u}_i^l + \sum_{i=1}^{NC} \lambda_i \cdot [n_i^g + n_i^l - n_i^0] \quad (5.30)$$

Sabe-se que λ_i , \mathbf{u}_i^g e \mathbf{u}_i^l são multiplicadores de Lagrange para as expressões (5.29b) e (5.29c), respectivamente (DOWLING, 2015). De acordo com as condições de KKT, tal que T, P e n_i^0 são constantes; n_i^g e n_i^l são pontos estacionários da função Lagrangiana quando:

$$\nabla_{n_i^g} \mathcal{L} = \left(\frac{\partial G^g}{\partial n_i^g} \right)_{T, P, n_{j \neq i}^g} - \mathbf{u}_i^g + \lambda_i = 0 \quad (5.31a)$$

$$\nabla_{n_i^l} \mathcal{L} = \left(\frac{\partial G^l}{\partial n_i^l} \right)_{T, P, n_{j \neq i}^l} - \mathbf{u}_i^l + \lambda_i = 0 \quad (5.31b)$$

A partir da Equação (5.18), a energia de Gibbs pode ser expressa em termos do potencial químico. De modo que (5.31) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\nabla_{n_i^g} \mathcal{L} = \mu_i^g - \mathbf{u}_i^g + \lambda_i = 0 \quad (5.32a)$$

$$\nabla_{n_i^l} \mathcal{L} = \mu_i^l - \mathbf{u}_i^l + \lambda_i = 0 \quad (5.32b)$$

Ao substituir (5.8) na Equação (5.32), obtém-se:

$$\nabla_{n_i^g} \mathcal{L} = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^g}{f_i^\circ} \right) - \mathbf{u}_i^g + \lambda_i = 0 \quad (5.33a)$$

$$\nabla_{n_i^l} \mathcal{L} = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^l}{f_i^\circ} \right) - \mathbf{u}_i^l + \lambda_i = 0 \quad (5.33b)$$

subtraindo (5.33a) de (5.33b):

$$RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^g}{\hat{f}_i^l} \right) - \mathbf{u}_i^g + \mathbf{u}_i^l = 0 \quad (5.34)$$

rearranjando (5.34):

$$\frac{\hat{f}_i^g}{\hat{f}_i^l} = \exp \left(\frac{\mathbf{u}_i^g - \mathbf{u}_i^l}{RT} \right) \quad (5.35)$$

Através da definição do coeficiente de fugacidade para ambas fases: líquida e gasosa, respectivamente, $\hat{f}_i^l = y_i \hat{\phi}_i^l P$ e $\hat{f}_i^g = x_i \hat{\phi}_i^g P$; a Equação (5.35) pode ser reescrita da seguinte forma (BIEGLER, 2010):

$$y_i = \beta K_i x_i \quad (5.36)$$

no qual K_i é o coeficiente de partição: $K_i = \frac{\hat{\phi}_i^g}{\hat{\phi}_i^l}$. E β é definido da seguinte forma:

$$\beta = \exp\left(\frac{\mathbf{u}_i^g - \mathbf{u}_i^l}{RT}\right) \quad (5.37)$$

Pela definição de β , quando a somatória de n_i^g e n_i^l for maior que 0, então $\mathbf{u}_i^g = \mathbf{u}_i^l = 0$, e, conseqüentemente, $\beta = 1$. Porém, se $\sum_i n_i^g = 0$ ou $\sum_i n_i^l = 0$, é necessário que as seguintes condições sejam satisfeitas (5.36):

$$0 \leq \mathbf{u}_i^g \perp \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \geq 0 \quad (5.38a)$$

$$0 \leq \mathbf{u}_i^l \perp \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \geq 0 \quad (5.38b)$$

sendo assim, se $\mathbf{u}_i^g > 0$, então: $\beta > 1$ e $\sum_i n_i^g = 0$; e da mesma forma, se $\mathbf{u}_i^l > 0$, então: $\beta < 1$ e $\sum_i n_i^l = 0$ (BIEGLER, 2010). Ainda, de acordo com Biegler (2010), assumindo-se que:

$$y_i, x_i > 0 \quad (5.39)$$

tal que $\sum_i n_i^g \geq 0$ e $\sum_i n_i^l \geq 0$, sendo $n_{total}^g = \sum_i n_i^g$ e $n_{total}^l = \sum_i n_i^l$; o problema de equilíbrio de fases pode ser reescrito da seguinte forma, adicionando restrições de complementariedades ao problema para satisfazer as restrições de desigualdade (5.29c) e seus respectivos multiplicadores de Lagrange:

$$n_i^0 = n_i^g + n_i^l \quad (5.40a)$$

$$n_{total}^g = \sum_i n_i^g \quad (5.40b)$$

$$n_{total}^l = \sum_i n_i^l \quad (5.40c)$$

$$n_i^g = y_i \cdot n_{total}^g \quad (5.40d)$$

$$n_i^l = x_i \cdot n_{total}^l \quad (5.40e)$$

$$y_i = \beta K_i x_i \quad (5.40f)$$

$$\beta - 1 \leq \sigma^g \quad (5.40g)$$

$$-\sigma^l \leq \beta - 1 \quad (5.40h)$$

$$0 \leq n_{total}^g \perp \sigma^g \geq 0 \quad (5.40i)$$

$$0 \leq n_{total}^l \perp \sigma^l \geq 0 \quad (5.40j)$$

no qual σ^g e σ^l são variáveis de folga para as fases gasosa e líquida, respectivamente. E β é uma variável de folga para a Equação (5.40f). Quando σ^g é positivo, a fase gasosa desaparece do sistema, e quando σ^l é positivo, a fase líquida desaparece do sistema. Nestes casos, beta é diferente de 1, $\beta \neq 1$. No entanto, se $\beta = 1$, então $\sigma^g = \sigma^l = 0$, e todas as fases estão presentes no sistema (BIEGLER, 2010).

Dowling (2015) propôs a seguinte adaptação de (5.40), para obter uma solução mais eficiente e robusta ao problema de programação não-linear:

$$n_i^0 = n_i^g + n_i^l \quad (5.41a)$$

$$n_{total}^g = \sum_i n_i^g \quad (5.41b)$$

$$n_{total}^l = \sum_i n_i^l \quad (5.41c)$$

$$n_i^g = y_i \cdot n_{total}^g \quad (5.41d)$$

$$n_i^l = x_i \cdot n_{total}^l \quad (5.41e)$$

$$\hat{y}_i = \hat{\beta} + \hat{K}_i + \hat{x}_i \quad (5.41f)$$

$$\hat{\beta} \leq \sigma^g \quad (5.41g)$$

$$-\sigma^l \leq \hat{\beta} \quad (5.41h)$$

$$0 \leq n_{total}^g \perp \sigma^g \geq 0 \quad (5.41i)$$

$$0 \leq n_{total}^l \perp \sigma^l \geq 0 \quad (5.41j)$$

$$x_i = \exp(\hat{x}_i) \quad (5.41k)$$

$$y_i = \exp(\hat{y}_i) \quad (5.41l)$$

$$\hat{K}_i = \ln(\hat{\phi}_i^l) - \ln(\hat{\phi}_i^g) \quad (5.41m)$$

no qual \hat{y}_i , \hat{x}_i , \hat{K}_i e $\hat{\beta}$ são transformações logarítmicas de y_i , x_i , K_i e β , respectivamente. A transformação logarítmica do sistema de Equações (5.41) simplifica o cálculo da fugacidade a partir das equações cúbicas de estado. Além disso, a Equação (5.40f) é linearizada pela Equação (5.41f). Para assegurar os limites inferiores e superiores de: $0 \leq x_i, y_i \leq 1$, adicionam-se os seguintes limites:

$$\ln(10^{-16}) \leq \hat{x}_i, \hat{y}_i \leq 0 \quad (5.42)$$

5.5 Equações Cúbicas de Estado

As modificações das equações de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR), assim como a determinação de seus parâmetros, funcionam bem, uma vez que os pontos críticos são conhecidos, ou podem ser determinados (BRUNNER, 1994). As equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson são descritas, respectivamente, pelas Equações (5.43) e (5.44). Os parâmetros a e b de cada equação dependem de propriedades críticas e de mistura dos componentes; e \underline{V} corresponde ao volume molar da mistura.

$$P = \frac{R \cdot T}{\underline{V} - b} - \frac{a}{\underline{V}(\underline{V} + b)} \quad (5.43)$$

$$P = \frac{R \cdot T}{\underline{V} - b} - \frac{a}{\underline{V}(\underline{V} + b) + b(\underline{V} - b)} \quad (5.44)$$

Ao aplicar as equações de estado para misturas, regras de mistura para os parâmetros de energia e volume são necessários (ARAI; SAKO; TAKEBAYASHI, 2002). As equações de estado podem ser apresentadas como equações cúbicas, na forma do fator de compressibilidade Z , de maneira geral descrita por:

$$f(Z) = Z^3 - (1 + B - uB) Z^2 + (A + wB^2 - uB - uB^2) Z - AB - wB^2 - wB^3 = 0 \quad (5.45)$$

Em que A e B são coeficientes adimensionais que dependem da temperatura, pressão e composição de fases. Z , A e B são definidos a seguir:

$$Z = \frac{P\underline{V}}{RT} \quad (5.46)$$

$$A = \frac{a_m P}{R^2 T^2} \quad (5.47)$$

$$B = \frac{b_m P}{RT} \quad (5.48)$$

Os parâmetros u e w , assim como outros dados das equações de estado de PR e SRK são apresentados na Tabela 7. a_m e b_m são propriedades de misturas, definidas pelas Equações (5.49) e (5.50).

$$a_m = \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (5.49)$$

$$b_m = \sum_i^{NC} y_i b_i \quad (5.50)$$

Em que k_{ij} é um parâmetro de interação binária, sendo que são dados obtidos na literatura (SMITH, 2005). Os parâmetros k_{ij} dos componentes da mistura que integram o sistema de Fischer-Tropsch foram obtidos no *software* Aspen Plus, no estado de referência, 25 °C. Os parâmetros das equações de estado a e b de cada espécie i são calculados por meio das seguintes equações:

$$a_i = \underline{a} \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha_i \quad (5.51)$$

$$b_i = \underline{b} \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (5.52)$$

$$\alpha_i = \left[1 + \kappa(\omega_i) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right]^2 \quad (5.53)$$

Tal que T_c e P_c correspondem a temperatura crítica e pressão crítica de cada componente i da mistura, respectivamente. Os coeficientes \underline{a} e \underline{b} , assim como a fórmula para determinar $\kappa(\omega_i)$ encontram-se na Tabela 7, sendo que ω é o fator acêntrico da espécie i . $T_{c,i}$, $P_{c,i}$ e ω_i são dados que podem ser obtidos na literatura, como por exemplo em: Poling, Prausnitz e O'Connell (2000) ou Green e Perry (2007).

Tabela 7 – Parâmetros e fórmulas para as equações cúbicas de estado de SRK e PR

EDE	Soave (SRK)	Peng-Robinson (PR)
u	1	2
w	0	-1
\underline{a}	0,42748	0,45724
\underline{b}	0,08664	0,07780
$\kappa(\omega_i)$	$0,48 + 1,574\omega_i - 0,176\omega_i^2$	$0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2$

Fonte: Adaptado de Dowling (2015)

A Equação (5.45) é conhecida como equação cúbica de estado. As equações cúbicas de estado fornecem uma aproximação do comportamento real da região de líquido e vapor para hidrocarbonetos e da região de vapor para uma série de fluidos puros (SANDLER, 2006). A resolução analítica da Equação (5.45) produz uma ou três raízes reais (SMITH, 2005), que podem ser, posteriormente, empregadas para o cálculo dos coeficientes de fugacidade, na abordagem conhecida como phi-phi (coeficientes de fugacidade em todas as fases).

A existência de apenas uma raiz do fator de compressibilidade (Z) é compreendida pelo fato de que a mistura existe em uma única fase (i.e., vapor ou líquida). Porém, a

prevalência de três raízes em (5.45) significa que há um sistema líquido-vapor, sendo que o maior fator de compressibilidade corresponde a fase vapor (Z_g) e o menor fator de compressibilidade a fase líquida (Z_l). A raiz de valor médio não possui significado físico (SMITH, 2005).

A Equação (5.54) apresenta como calcular o coeficiente de fugacidade de uma espécie i na fase gasosa, através de ambas equações de estado, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson (WALAS, 2013).

$$\ln(\phi_i) = \frac{B_i}{B}(Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{A}{\sqrt{u^2 - 4w}B} \left(\frac{B_i}{B} - \frac{2 \sum_j y_j \sqrt{a_i a_j}}{a_m} \right) \ln \left[\frac{2Z + (u + \sqrt{u^2 - 4w})B}{2Z + (u - \sqrt{u^2 - 4w})B} \right] \quad (5.54)$$

A Equação (5.54) deve ser adotada para calcular o coeficiente de fugacidade de uma espécie i na fase gasosa. Porém, no caso de uma abordagem phi-phi, o coeficiente de fugacidade da fase líquida deve ser calculado alterando a fração molar da fase gasosa (y_i) pela fração molar da fase líquida (x_i) na Equação (5.54).

5.5.1 Seleção das raízes da equação cúbica de estado

Como mencionado anteriormente, uma equação cúbica de estado pode conter uma ou três raízes (Z), sendo que a seleção da raiz depende da temperatura, pressão e a composição das espécies. Modelos de equações cúbicas de estado, geralmente, utilizam métodos heurísticos para seleção das raízes, porém estes métodos não são rigorosos matematicamente ou termodinamicamente, podendo falhar na busca pela raiz correta (KAMATH; BIEGLER; GROSSMANN, 2010; DOWLING; BIEGLER, 2015).

Kamath, Biegler e Grossmann (2010) propuseram a implementação de uma estratégia de um ambiente orientado a equação para determinar as raízes correspondentes a cada fase em uma equação cúbica de estado. Esta nova abordagem evita a resolução de um modelo com funções descontínuas (condições lógicas) para a seleção das raízes. Para a implementação dessa estratégia, foram utilizadas restrições de desigualdade baseadas nas propriedades da primeira e segunda derivadas das equações cúbicas, para seleção das raízes apropriadas de cada fase (Z_g para fase gasosa e Z_l para a fase líquida).

De forma resumida, Kamath, Biegler e Grossmann (2010) provaram que a primeira derivada da equação cúbica de estado em relação a Z deve ser positiva para evitar a seleção da raiz de valor médio (sem significado físico). A segunda derivada garante as raízes da fase líquida e vapor, sendo que a maior raiz (fase vapor) em relação a segunda derivada deve ser maior ou igual a zero, e a menor raiz (fase líquida) deve ser menor ou igual a zero.

Portanto, o fator de compressibilidade da fase gasosa (Z_g) e/ou líquida (Z_l) é determinado a partir das restrições da equação cúbica de estado e de suas derivadas, da seguinte forma:

$$f(Z_g) = Z_g^3 - (1 + B_g - uB_g) Z_g^2 + (A_g + wB_g^2 - uB_g - uB_g^2) Z_g - A_g B_g - wB_g^2 - wB_g^3 = 0 \quad (5.55a)$$

$$f'(Z_g) = 3Z_g^2 - 2(1 + B_g - uB_g) Z_g + A_g + wB_g^2 - uB_g - uB_g^2 \geq 0 \quad (5.55b)$$

$$f''(Z_g) = 6Z_g - 2(1 + B_g - uB_g) \geq 0 \quad (5.55c)$$

$$f(Z_l) = Z_l^3 - (1 + B_l - uB_l) Z_l^2 + (A_l + wB_l^2 - uB_l - uB_l^2) Z_l - A_l B_l - wB_l^2 - wB_l^3 = 0 \quad (5.56a)$$

$$f'(Z_l) = 3Z_l^2 - 2(1 + B_l - uB_l) Z_l + A_l + wB_l^2 - uB_l - uB_l^2 \geq 0 \quad (5.56b)$$

$$f''(Z_l) = 6Z_l - 2(1 + B_l - uB_l) \leq 0 \quad (5.56c)$$

Para evitar a seleção de uma raiz sem significado físico, devido ao desaparecimento de uma das fases do sistema, havendo apenas uma fase, gasosa ou líquida; [Kamath, Biegler e Grossmann \(2010\)](#) adicionaram variáveis de folga nas Equações (5.55c) e (5.56c), obtendo as seguintes modificações para a fase gasosa e líquida, respectivamente:

$$f''(Z_g) = 6Z_g - 2(1 + B_g - uB_g) \geq -M\sigma^g \quad (5.57)$$

$$f''(Z_l) = 6Z_l - 2(1 + B_l - uB_l) \leq M\sigma^l \quad (5.58)$$

M deve ser um número positivo e grande (neste trabalho foi adotado: $M = 10$). Mais detalhes sobre abordagem da formulação da equação cúbica de estado como PNL, e de suas respectivas primeiras e segunda derivadas podem ser encontrados em [Kamath, Biegler e Grossmann \(2010\)](#) e [Dowling \(2015\)](#).

5.6 Cálculo de equilíbrio de fases para sistemas sólido-líquido-líquido-vapor

Como dito anteriormente, nas reações de Fischer-Tropsch pode ocorrer a formação de diferentes fases: gasosa, líquida (orgânica) e líquida (aquosa). E dependendo da temperatura e pressão do sistema, ainda pode ocorrer a formação de coque (fase sólida).

Devido à imiscibilidade das fases líquidas, no equilíbrio, a fugacidade da fase aquosa (rica em água) pode ser calculada através da Lei de Henry (LI; NGHIEM, 1986). Enquanto que o equilíbrio de fases para as fases líquida orgânica e vapor é calculado pelas equações cúbicas de estado de PR e SRK, como apresentado anteriormente. Portanto, a síntese de Fischer-Tropsch pode ser modelada por meio do equilíbrio líquido-líquido-vapor (LLV).

Um sistema multicomponente em equilíbrio líquido-líquido-vapor deve satisfazer as seguintes condições:

$$\hat{f}_i^g = \hat{f}_i^l \quad (5.59a)$$

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^{aq} \quad (5.59b)$$

sendo que a fugacidade de cada componente i na fase aquosa pode ser calculado pela lei de Henry, de acordo com (5.27). No entanto, a fugacidade da água, na fase aquosa, pode ser calculada pela Equação (5.60) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1998).

$$f_w^{aq} = x_w^{aq} \phi_w^{sat} P_w^{sat} \exp \left(\int_{P_w^{sat}}^P \frac{V_w}{RT} dP \right) \quad (5.60)$$

Tal que w é utilizado para indicar que o componente é a água. O termo exponencial é uma correção da pressão, também conhecido como fator de *Poynting* (PF_i); enquanto que ϕ_w^{sat} corresponde ao coeficiente de fugacidade da água pura na saturação. O fator de *Poynting* pode ser considerado igual a 1, como já visto anteriormente. O coeficiente de fugacidade da água pode ser calculado utilizando a Equação (5.61), como descrito por Sabet e Gahrooei (2016).

$$\phi_w^{sat} = \begin{cases} 0,9958 + 9,68330 \times 10^{-5}T^* - 6,175 \times 10^{-7}T^{*2} - 3,08333 \times 10^{-10}T^{*3}; & \text{se } T^* > 90^\circ F \\ 1; & \text{se } T^* < 90^\circ F \end{cases} \quad (5.61)$$

$$T^* = 1,8T - 459,67 \quad (5.62)$$

No qual T^* é a temperatura em $^\circ F$, e T é a temperatura em K.

5.6.1 Formação de fase sólida

Como dito anteriormente, dependendo das condições (temperatura e pressão) do sistema de FT, pode ocorrer a formação de carbono na fase sólida (coque). Neste trabalho,

o cálculo do potencial químico da fase sólida foi considerado como sendo ideal, dependendo apenas da relação das expressões (5.18) - (5.20). O calor específico do carbono na fase sólida foi calculada utilizando os dados disponíveis no Apêndice C de [Smith, Ness e Abbott \(2001\)](#).

5.7 Minimização da energia livre de Gibbs com reação química

A análise termodinâmica de processos, entre eles, a Síntese de Fischer-Tropsch, utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs para sistemas em condições de pressão e temperatura constantes, é uma ferramenta importante para determinação da composição de equilíbrio para um sistema multifásico e multicomponente ([SHABBAR; JANAJREH, 2013](#); [SNIDER et al., 2015](#)). A síntese de Fischer-Tropsch é um processo multifásico, ou seja, existe a formação/presença de fase gasosa, líquida e sólida (coque), dependendo das condições de operação.

A minimização direta da Equação (5.5), considerando as restrições de balanço de massa e estequiometria, resulta em um ponto de equilíbrio químico e de fases combinados. A primeira restrição que precisa ser adicionada é a restrição de não-negatividade do número de mols de cada um dos componentes em cada uma das fases ([FREITAS; GUIRARDELLO, 2015a](#)):

$$n_i^\pi \geq 0 \quad (5.63)$$

Em relação à restrição de balanço material, existem duas metodologias: a formulação estequiométrica e a formulação não estequiométrica ([SMITH; MISSEN, 1982](#)). A formulação estequiométrica considera as possíveis reações que ocorrem ao longo do processo de otimização, e é representada pela Equação (5.64).

$$\sum_{\pi=1}^{NF} n_i^\pi = n_i^0 + \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} \xi_j \quad (5.64)$$

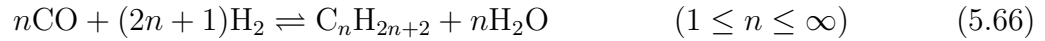
Tal que n_i^0 é o número inicial de mols do componente i , ν_{ij} é o coeficiente estequiométrico do componente i na reação j e ξ_j é o grau de avanço da reação j . A formulação não estequiométrica é baseada no balanço de átomos presentes no sistema, e representada pela Equação (5.65).

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \cdot \sum_{\pi=1}^{NF} n_i^\pi = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \cdot n_i^0 \quad (5.65)$$

Em que a_{mi} é o número de átomos de um elemento m na espécie i . Ambas as formulações de balanço material (estequiométrica e não estequiométrica) são equivalentes. Neste trabalho,

é utilizada a formulação estequiométrica.

A síntese de Fischer-Tropsch pode produzir hidrocarbonetos de elevada qualidade, livres de enxofre e com conteúdo quase zero de compostos aromáticos, a partir do gás de síntese, conforme descrito, genericamente, nas reações:



Como visto anteriormente, a SFT converte gás de síntese em uma mistura de hidrocarbonetos e produtos oxigenados. Porém, neste trabalho, é empregada a restrição de não formação de metano, formando exclusivamente hidrocarbonetos lineares (YAMADA, 2011).

O problema de minimização da energia livre de Gibbs (5.5), sujeito às restrições de não negatividade (5.63) e de balanço material (5.64), pode ser resolvido empregando métodos de otimização. A metodologia de otimização considera um modelo no qual o grau de liberdade é maior que um, tornando-se possível encontrar a melhor solução entre um conjunto de possíveis soluções, delimitado por restrições (BIEGLER; GROSSMANN; WESTERBERG, 1997). A resolução do problema pode ser efetuada através de programação não-linear e análise de convexidade dos modelos (especificamente, termos envolvendo os coeficientes de fugacidade).

Por sua vez, o modelo a ser otimizado pode ser dividido, basicamente, em quatro partes: a função objetivo (quantidade a ser otimizada), as restrições (relações matemáticas que limitam a escolha dos valores para a função objetivo), as variáveis (valores calculados) e os parâmetros (valores fornecidos).

Para a resolução de problemas de otimização (encontrar as fases e composições pela minimização da energia livre de Gibbs) podem ser utilizados *softwares*. O *software* GAMS (*General Algebraic Modeling System*) é destinado à construção e solução de modelos grandes e complexos de programação. Para problemas não lineares, como é o caso da síntese de Fischer-Tropsch, o *solver* CONOPT é empregado (BROOKE et al., 1998). O CONOPT é baseado no algoritmo de Gradiente Reduzido Generalizado (GRG), esse algoritmo foi proposto por Abadie (1969), mas o CONOPT presente no GAMS é uma versão com algumas alterações em relação ao algoritmo original (DRUD, 1985).

5.8 Rotina de cálculo e estrutura do modelo

A rotina de cálculo adotada, neste trabalho, para minimização da energia de Gibbs na síntese de Fischer-Tropsch consiste em:

1. Calcular a minimização da energia de Gibbs pelo modelo ideal para determinar a composição dos produtos e de fases no equilíbrio termodinâmico (Seção 5.3);
2. Calcular a minimização da energia de Gibbs pelo modelo de equações cúbicas de estado, utilizando os resultados do modelo ideal como estimativa inicial para o cálculo do modelo real (Seção 5.5).

Em todos os modelos (ideal e real) foi considerada a formação das fases gasosa, líquida (orgânica), líquida (aquosa) e sólida (seção 5.6). Além disso, para os cálculos do modelo foi estabelecida a possível formação dos alcanos de C₁ até C₁₂, de acordo com a reação (5.66); e a formação de CO₂ através da reação de WGS (3.4). De acordo com diferentes autores (STENGER; ASKONAS, 1986; FREITAS; GUIRARDELLO, 2015a), os hidrocarbonetos lineares (parafínicos) constituem a principal gama de produtos formados na SFT, justificando a escolha de avaliar a formação destes.

5.8.1 Minimização da energia de Gibbs para o modelo ideal

O método de minimização de energia de Gibbs, utilizando o modelo ideal para a síntese de Fischer-Tropsch, deve considerar a idealidade das fases:

- gasosa - Equação (5.25);
- líquida orgânica - Equação (5.26);
- líquida aquosa - Equação (5.26) para a água e Equação (5.28) para os hidrocarbonetos dissolvidos na fase aquosa;
- sólida - Equação (5.24).

A partir dessas condições, obtém-se a seguinte expressão para minimização de G:

$$\begin{aligned}
 G = & \sum_{i=1}^{NC} n_i^g [\mu_i^\circ + RT (\ln y_i + \ln P)] + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l [\mu_i^\circ + RT (\ln x_i^l + \ln P_i^{sat})] \\
 & + n_w^{aq} [\mu_w^\circ + RT (\ln x_w^{aq} + \ln P_w^{sat})] + \sum_{i=1}^{NC-w} n_i^{aq} [\mu_i^\circ + RT (\ln x_i^{aq} + \ln \mathcal{H}_i)] + n_{C(s)}^s \mu_{C(s)}^\circ
 \end{aligned}
 \tag{5.68}$$

Com base nestas informações, o modelo a ser otimizado é distribuído da seguinte forma:

- **Função Objetivo** - Equação (5.68);
- **Variáveis** - como o objetivo do problema é determinar a composição de cada fase da SFT, então as variáveis correspondem aos números mols de cada componente i em sua respectiva fase π . Os compostos que serão avaliados são os produtos formados na SFT, tais como alcanos (C_1 até C_{12}), água e dióxido de carbono; bem como os reagentes consumidos. Além disso, o grau de avanço de cada reação também é uma variável do problema, de acordo com (5.64);
- **Parâmetros** - os parâmetros empregados neste modelo termodinâmico são: temperatura (T), pressão (P), pressão de saturação (P_i^{sat}) (5.14), potencial químico de formação (μ_i°) (5.24), o número inicial de mols de cada componente (n_i^0), a constante de Henry (\mathcal{H}_i) e o coeficiente estequiométrico de cada reação, devido ao balanço estequiométrico (5.64);
- **Restrições** - as restrições adotadas no problema são: a não negatividade do número de mols (5.63), a restrição de balanço estequiométrico (5.64) e a não formação de metano.

A formulação deste problema permitiu o uso dos resultados obtidos nesta etapa como estimativa inicial para o modelo baseado nas equações cúbicas de estado. Matematicamente esse problema de otimização é expresso da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \text{Minimizar: } G = & \sum_{i=1}^{NC} n_i^g [\mu_i^\circ + RT (\ln y_i + \ln P)] + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l [\mu_i^\circ + RT (\ln x_i^l + \ln P_i^{sat})] \\ & + n_w^{aq} [\mu_w^\circ + RT (\ln x_w^{aq} + \ln P_w^{sat})] \\ & + \sum_{i=1}^{NC-w} n_i^{aq} [\mu_i^\circ + RT (\ln x_i^{aq} + \ln \mathcal{H}_i)] + n_{C(s)}^s \mu_{C(s)}^\circ \end{aligned} \quad (5.69a)$$

$$\text{Sujeito a: } n_i^\pi \geq 0 \quad (5.69b)$$

$$\sum_{\pi=1}^{NF} n_i^\pi = n_i^0 + \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} \xi_j \quad (5.69c)$$

$$n_{(CH_4)}^\pi = 0 \quad (5.69d)$$

5.8.2 Validação do modelo de equações cúbicas de estado

Antes de calcular a minimização da energia de Gibbs pelo modelo de equações cúbicas de estado, utilizando os resultados do modelo ideal como estimativa inicial, foi

feita a validação do modelo através de dados experimentais. A formulação do modelo de equilíbrio de fases como problema de otimização baseado no sistema de equações apresentado em (5.41) faz uso de restrições de complementariedade. Com base nestas informações, o modelo a ser otimizado é distribuído da seguinte forma:

- **Função Objetivo** - Equação (5.29a), sendo que as restrições de complementariedade são incorporadas na função objetivo com um termo penalty;
- **Variáveis** - as variáveis correspondem aos números mols de cada componente i em sua respectiva fase gasosa (g) ou líquida (l) (variáveis independentes), os seus coeficientes de fugacidade ($\hat{\phi}_i^\pi$), os fatores de compressibilidade de cada fase (Z_g, Z_l), assim como todas as propriedades de misturas, de acordo com (5.47) - (5.50) ;
- **Parâmetros** - os parâmetros empregados neste modelo termodinâmico são: temperatura (T) e pressão (P) do sistema, temperatura crítica ($T_{c,i}$), pressão crítica ($P_{c,i}$) e o fator acêntrico (ω_i) de cada componente i , e o número inicial de mols de cada componente (n_i^0);
- **Restrições** - as restrições adotadas no problema são: a não negatividade do número de mols (5.29c), a restrição de balanço material (5.29b), e as restrições associadas com as raízes da equação cúbica de estado (5.55a)-(5.56c), (5.57) e (5.58).

Matematicamente este problema de otimização é expresso da seguinte forma:

$$\text{Minimizar:} \quad \zeta = G + \rho \left(n_{total}^g \cdot \sigma^g + n_{total}^l \cdot \sigma^l \right) \quad (5.70a)$$

$$\text{Sujeito a:} \quad G = \sum_{i=1}^{NC} \left[n_i^g \left(\ln \hat{\phi}_i^g + \hat{y}_i \right) + n_i^l \left(\ln \hat{\phi}_i^l + \hat{x}_i \right) \right] \quad (5.70b)$$

$$n_{total}^g = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g, \quad n_{total}^l = \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \quad (5.70c)$$

$$n_{total}^g, n_{total}^l \geq 0 \quad (5.70d)$$

$$n_i^g = y_i \cdot n_{total}^g, \quad n_i^l = x_i \cdot n_{total}^l \quad (5.70e)$$

$$n_i^g + n_i^l = n_i^0 \quad (5.70f)$$

$$y_i = \exp(\hat{y}_i), \quad x_i = \exp(\hat{x}_i) \quad (5.70g)$$

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i &= \frac{B_i}{B} (Z - 1) - \ln(Z - B) \\ &+ \frac{A}{\sqrt{u^2 - 4w}B} \left(\frac{B_i}{B} - \frac{2 \sum_j y_j \sqrt{a_i a_j}}{a_m} \right) \ln \left[\frac{2Z + (u + \sqrt{u^2 - 4w})B}{2Z + (u - \sqrt{u^2 - 4w})B} \right] \end{aligned} \quad (5.70h)$$

$$f(Z_g) = 0 \quad (5.70i)$$

$$f'(Z_g) \geq 0 \quad (5.70j)$$

$$f''(Z_g) \geq -M\sigma^g \quad (5.70k)$$

$$f(Z_l) = 0 \quad (5.70l)$$

$$f'(Z_l) \geq 0 \quad (5.70m)$$

$$f''(Z_l) \leq M\sigma^l \quad (5.70n)$$

$$\ln(10^{-16}) \leq \hat{y}_i, \hat{x}_i \leq 0 \quad (5.70o)$$

$$0 \leq y_i, x_i \leq 1 \quad (5.70p)$$

Atribuiu-se ao termo penalty (ρ), na função objetivo, o valor de 10 ($\rho = 10$), conforme descrito por Dowling (2015). As restrições de complementariedades incorporadas à função objetivo não interferem no resultado da minimização, pois são termos ortogonais, e apenas garante a formação das fases, de acordo com (5.41).

Os dados experimentais utilizados para comparar com as simulações, validando o modelo, foram obtidos em Jaubert, Auaullee e Souvay (2002). Os resultados obtidos foram comparados com a literatura através do erro relativo médio relativo (MRE), de acordo com a Equação (5.71).

$$MRE = \frac{1}{NPE \cdot NCE} \sum_j \sum_i \left| \frac{x_{j,i}^{lit} - x_{j,i}^{sim}}{x_{j,i}^{lit}} \right| \quad (5.71)$$

NPE corresponde ao número de pontos experimentais, NCE é o número de componentes de cada ponto experimental, $x_{j,i}^{lit}$ é o valor experimental obtido na literatura, e $x_{j,i}^{sim}$ é o resultado obtido no modelo termodinâmico simulado neste trabalho (FREITAS; GUIARDELLO, 2014).

5.8.3 Minimização da energia de Gibbs para o modelo real

O método de minimização de energia de Gibbs utilizando o modelo real para a síntese de Fischer-Tropsch deve considerar as seguintes fases:

- gasosa - Equação (5.8), sendo que o termo da fugacidade deve ser calculado pelo coeficiente de fugacidade, de acordo com (5.9) e (5.54);
- líquida orgânica - Equação (5.8), sendo que o termo da fugacidade deve ser calculado pelo coeficiente de fugacidade, de acordo com (5.10) e (5.54);
- líquida aquosa - Equações (5.8), (5.60) e (5.61) para a água, e Equação (5.28) para os hidrocarbonetos dissolvidos na fase aquosa;
- sólida - Equação (5.24).

A partir destas equações, e com base no modelo (5.41), obtém-se a seguinte expressão para minimização de G:

$$\begin{aligned}
 G = & \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \left[\mu_i^\circ + RT \left(\ln \hat{y}_i + \ln \hat{\phi}_i^g + \ln P \right) \right] + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \left[\mu_i^\circ + RT \left(\ln \hat{x}_i^l + \ln \hat{\phi}_i^l + \ln P \right) \right] \\
 & + n_w^{aq} \left[\mu_w^\circ + RT \left(\ln \hat{x}_w^{aq} + \ln \phi_w^{sat} + \ln P_w^{sat} \right) \right] + \sum_{i=1}^{NC-w} n_i^{aq} \left[\mu_i^\circ + RT \left(\ln \hat{x}_i^{aq} + \ln \mathcal{H}_i \right) \right] \\
 & + n_{C(s)}^s \mu_{C(s)}^\circ
 \end{aligned} \tag{5.72}$$

Com base nestas informações, o modelo a ser otimizado é distribuído da seguinte forma:

- **Função Objetivo** - Equação (5.72), sendo que as restrições de complementariedade são incorporadas na função objetivo com um termo penalty;
- **Variáveis** - como o objetivo do problema é determinar a composição de cada fase da SFT, então as variáveis correspondem aos números mols de cada componente i em sua respectiva fase π (variáveis independentes). Os compostos que serão avaliados são os produtos formados na SFT, tais como alcanos (C_1 até C_{12}), água e dióxido de carbono; bem como os reagentes consumidos. Além disso, o grau de avanço de cada reação (5.64), os coeficientes de fugacidade ($\hat{\phi}_i^\pi$) (5.54), os fatores de compressibilidade de cada fase (Z_g, Z_l), as propriedades de misturas, de acordo com (5.47) - (5.50), também são variáveis do problema;
- **Parâmetros** - os parâmetros empregados neste modelo termodinâmico são: temperatura (T) e pressão (P) do sistema, temperatura crítica ($T_{c,i}$), pressão crítica ($P_{c,i}$) e o fator acêntrico (ω_i) de cada componente i , a pressão de saturação da água (P_w^{sat}) (5.14), potencial químico de formação de cada componente (μ_i°) (5.24), o número inicial de mols de cada componente (n_i^0), a constante de Henry (\mathcal{H}_i) e os coeficientes estequiométricos de cada reação, devido ao balanço estequiométrico (5.64);
- **Restrições** - as restrições adotadas no problema são: a não negatividade do número de mols (5.29c), a restrição do balanço estequiométrico (5.64), as restrições associadas com as raízes da equação cúbica de estado (5.55a)-(5.56c), (5.57) e (5.58), e a não formação de metano (5.69d).

$$\text{Minimizar:} \quad \zeta = G + \rho \left(n_{total}^g \cdot \sigma^g + n_{total}^l \cdot \sigma^l \right) \tag{5.73a}$$

$$\text{Sujeito a:} \quad G = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \left[\mu_i^\circ + RT \left(\hat{y}_i + \ln \hat{\phi}_i^g + \ln P \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \left[\mu_i^\circ + RT \left(\hat{x}_i^l + \ln \hat{\phi}_i^l + \ln P \right) \right] \\
& + n_w^{aq} \left[\mu_w^\circ + RT \left(\hat{x}_w^{aq} + \ln \phi_w^{sat} + \ln P_w^{sat} \right) \right] \\
& + \sum_{i=1}^{NC-w} n_i^{aq} \left[\mu_i^\circ + RT \left(\hat{x}_i^{aq} + \ln \mathcal{H}_i \right) \right] + n_{C(s)}^s \mu_{C(s)}^\circ
\end{aligned} \tag{5.73b}$$

$$n_{total}^g = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g, \quad n_{total}^l = \sum_{i=1}^{NC} n_i^l, \quad n_{total}^{aq} = \sum_{i=1}^{NC} n_i^{aq} \tag{5.73c}$$

$$n_{total}^g, n_{total}^l, n_{total}^{aq} \geq 0 \tag{5.73d}$$

$$n_i^g = y_i \cdot n_{total}^g, \quad n_i^l = x_i^l \cdot n_{total}^l, \quad n_i^{aq} = x_i^{aq} \cdot n_{total}^{aq} \tag{5.73e}$$

$$\sum_{\pi=1}^{NF} n_i^\pi = n_i^0 + \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} \xi_j \tag{5.73f}$$

$$y_i = \exp(\hat{y}_i), \quad x_i^l = \exp(\hat{x}_i^l), \quad x_i^{aq} = \exp(\hat{x}_i^{aq}) \tag{5.73g}$$

$$\begin{aligned}
& \ln \hat{\phi}_i = \frac{B_i}{B} (Z - 1) - \ln(Z - B) \\
& + \frac{A}{\sqrt{u^2 - 4wB}} \left(\frac{B_i}{B} - \frac{2 \sum_j y_j \sqrt{a_i a_j}}{a_m} \right) \ln \left[\frac{2Z + (u + \sqrt{u^2 - 4w})B}{2Z + (u - \sqrt{u^2 - 4w})B} \right]
\end{aligned} \tag{5.73h}$$

$$n_{(CH_4)}^\pi = 0 \tag{5.73i}$$

$$f(Z_g) = 0 \tag{5.73j}$$

$$f'(Z_g) \geq 0 \tag{5.73k}$$

$$f''(Z_g) \geq -M\sigma^g \tag{5.73l}$$

$$f(Z_l) = 0 \tag{5.73m}$$

$$f'(Z_l) \geq 0 \tag{5.73n}$$

$$f''(Z_l) \leq M\sigma^l \tag{5.73o}$$

$$\ln(10^{-16}) \leq \hat{y}_i, \hat{x}_i^l, \hat{x}_i^{aq} \leq 0 \tag{5.73p}$$

$$0 \leq y_i, x_i^l, x_i^{aq} \leq 1 \tag{5.73q}$$

A partir dos modelos apresentados nas seções 5.8.1 e 5.8.3, a rotina de cálculo para obtenção dos resultados no equilíbrio termodinâmico da síntese de Fischer-Tropsch pode ser expresso conforme a Figura (15).

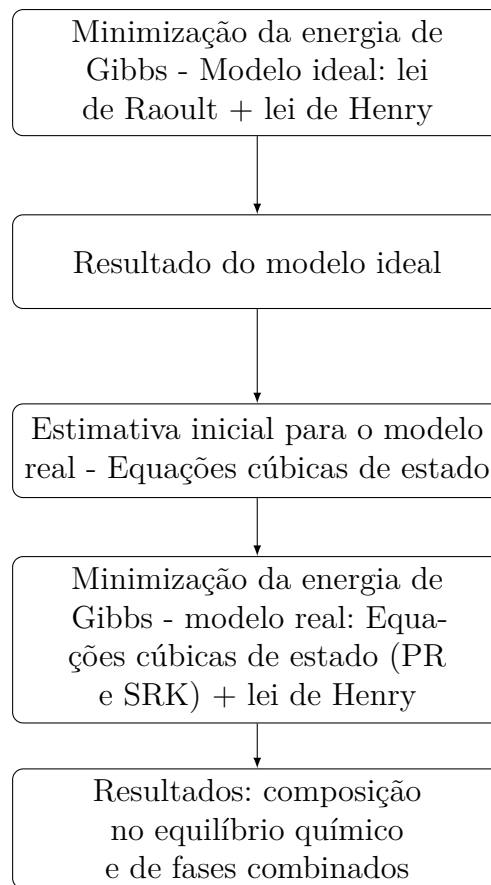
Os resultados obtidos foram comparados com dados disponíveis na literatura. Além disso, foram avaliadas diferentes condições de temperatura, pressão e composição inicial de reagentes, para determinar a interferência destes parâmetros na composição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da SFT. Dessa forma, foi possível obter as melhores condições de operação para o processo. Também foram calculadas a conversão dos reagentes (5.74) e o rendimento de H₂ em HC (5.75) (TORRENTE-MURCIANO et al., 2014).

$$X_{\text{Conversão}}(\%) = \frac{X_{\text{entra}} - X_{\text{sai}}}{X_{\text{entra}}} \times 100 \tag{5.74}$$

$$\text{Rendimento de H}_2 \text{ em HC}(\%) = \frac{H_{2O_{\text{sai}}}}{H_{2,\text{sai}} - H_{2,\text{entra}}} \times 100 \quad (5.75)$$

Em que X_{entra} e X_{sai} correspondem ao número de mols, que entra e sai, de reagente. $H_{2O_{\text{sai}}}$ é o número de mols de água formado; e $H_{2,\text{sai}}$ e $H_{2,\text{entra}}$, são respectivamente, o número de mols de hidrogênio no início e no fim da reação.

Figura 15 – Rotina de cálculo para o equilíbrio termodinâmico da síntese de Fischer-Tropsch



Fonte: Próprio autor

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO - ESTUDO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES PARA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Neste capítulo, são apresentados os resultados da análise termodinâmica da síntese de Fischer-Tropsch, utilizando a minimização da energia de Gibbs como um problema de otimização, por meio de programação não-linear (PNL). A metodologia empregada é descrita na seção 5.8.

Foi analisado o efeito de diferentes condições de temperatura, pressão e razão molar inicial de reagentes, na formação dos produtos. A faixa de temperatura avaliada foi de 350 K - 640 K, nas pressões de 10, 50, 100 e 200 bar, para as razões molares iniciais de $H_2/CO = 1/2, 1/1, 2/1$ e $3/1$. Para todas as condições analisadas foi considerado a não formação de metano, como efeito do catalisador.

6.1 Validação do modelo

A primeira etapa do trabalho foi a validação do modelo termodinâmico baseado em um ambiente orientado a equação, utilizando as equações de estado de Peng-Robinson e de Soave-Redlich-Kwong, para predição do equilíbrio líquido-vapor (ELV). A validação foi realizada de acordo com (5.71), comparando os dados simulados com dados experimentais. Os sistemas utilizados para validação são constituídos por uma mistura de hidrocarbonetos lineares, tal como os produtos formados na síntese de Fischer-Tropsch. O modelo foi testado para dois sistemas específicos nas seguintes condições de temperatura e pressão: (i) $T = 288$ K e $P = 1,01325$ bar; (ii) $T = 367,05$ K e $P = 32,2$ bar; de acordo com Jaubert, Auaullee e Souvay (2002). Os parâmetros de ajuste binário, k_{ij} , foram obtidos a partir do *software* Aspen Plus; no entanto, esses parâmetros não influenciaram nos resultados dos modelos.

Nesta etapa, o modelo empregado para predição do equilíbrio de fases mostrou-se robusto, sendo capaz de prever o ELV do sistema sem utilizar os resultados do modelo ideal como estimativa inicial. Dessa forma, escolheram-se as estimativas iniciais de forma arbitrária, conforme apresentado na Tabela 8.

A composição da mistura e suas respectivas quantidades iniciais, para cada condição utilizada na validação são apresentadas no Apêndice A. Para ambas as condições de temperatura e pressão dos sistemas, houve a formação das fases líquida e vapor (Figura 16

e 17). No sistema (i) - $T = 288$ K e $P = 1,01325$ bar - o erro médio relativo (MRE) foi de 0,407 para a equação de Peng-Robinson e 0,423 para a equação de Soave-Redlich-Kwong. Enquanto que no sistema (ii) - $T = 367,05$ K e $P = 32,2$ bar - obteve-se um MRE igual a 0,185 e 0,154 para as equações de PR e SRK, respectivamente. Ambas as equações de estado apresentaram uma boa predição, sendo que para o sistema (ii), com alta temperatura e pressão, como na SFT, a equação de SRK exibiu maior precisão.

De acordo com a Figura 16, os principais desvios na predição ocorreram para o nitrogênio, metano e propano, na fase líquida. A mesma divergência ocorreu para o sistema a 367,05 K e pressão de 32,2 bar, exceto para o nitrogênio. Outro aspecto, foi a não formação de isobutano ($i - C_4H_{10}$) na predição pela equação PR, como pode ser visto na Figura 17. Estes desvios são esperado, pois trata-se de um modelo de predição. Porém, de maneira geral, houve boa precisão na determinação do equilíbrio de fases, principalmente na fase vapor, para os componentes mais leves, e na fase líquida, para os componentes mais pesados (C_{5+}).

Tabela 8 – Estimativas iniciais e resultados da validação do modelo termodinâmico

Estimativa Inicial	T = 288 K e P = 1,01325 bar	T = 367,05 K e P = 32,2 bar
Z_g	0,8	0,9
y_i	0,1	0,01
$n_{total}^g(\%)$	40	30
σ^g	0	0
Z_l	0,02	0,01
x_i	0,1	0,01
$n_{total}^l(\%)$	60	70
σ^l	0	0
Resultados		
Z_g	0,990	0,950
$n_{total}^g(\%)$	43,8	68,7
σ^g	0	0
Z_l	0,012	0,276
$n_{total}^l(\%)$	56,2	31,3
σ^l	0	0

Figura 16 – Predição do equilíbrio de fases para uma mistura de hidrocarbonetos a $T = 288\text{ K}$ e $P = 1,01325\text{ bar}$, utilizando as equações de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong em comparação com dados experimentais obtidos em [Jaubert, Avaulle e Souvay \(2002\)](#)

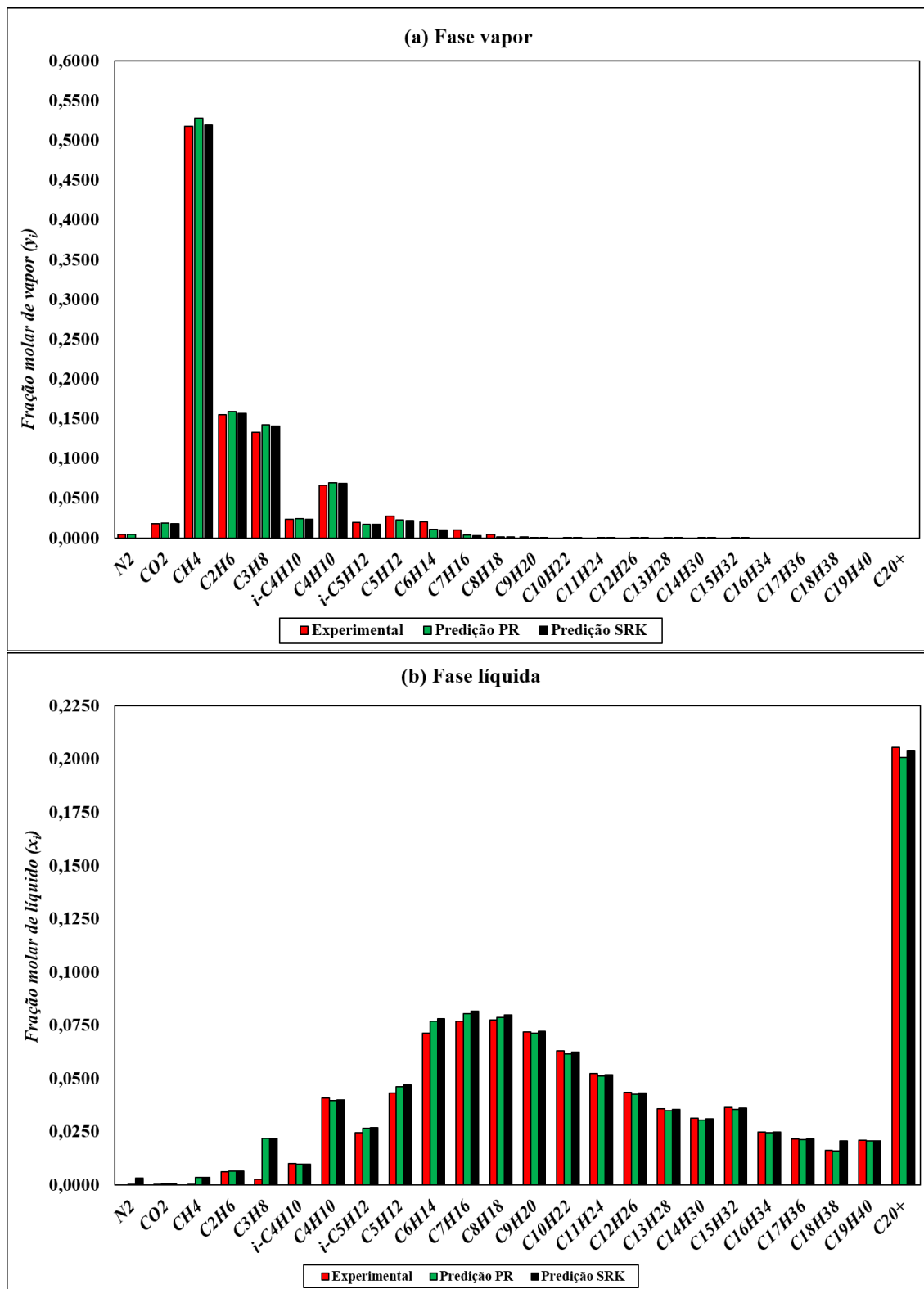
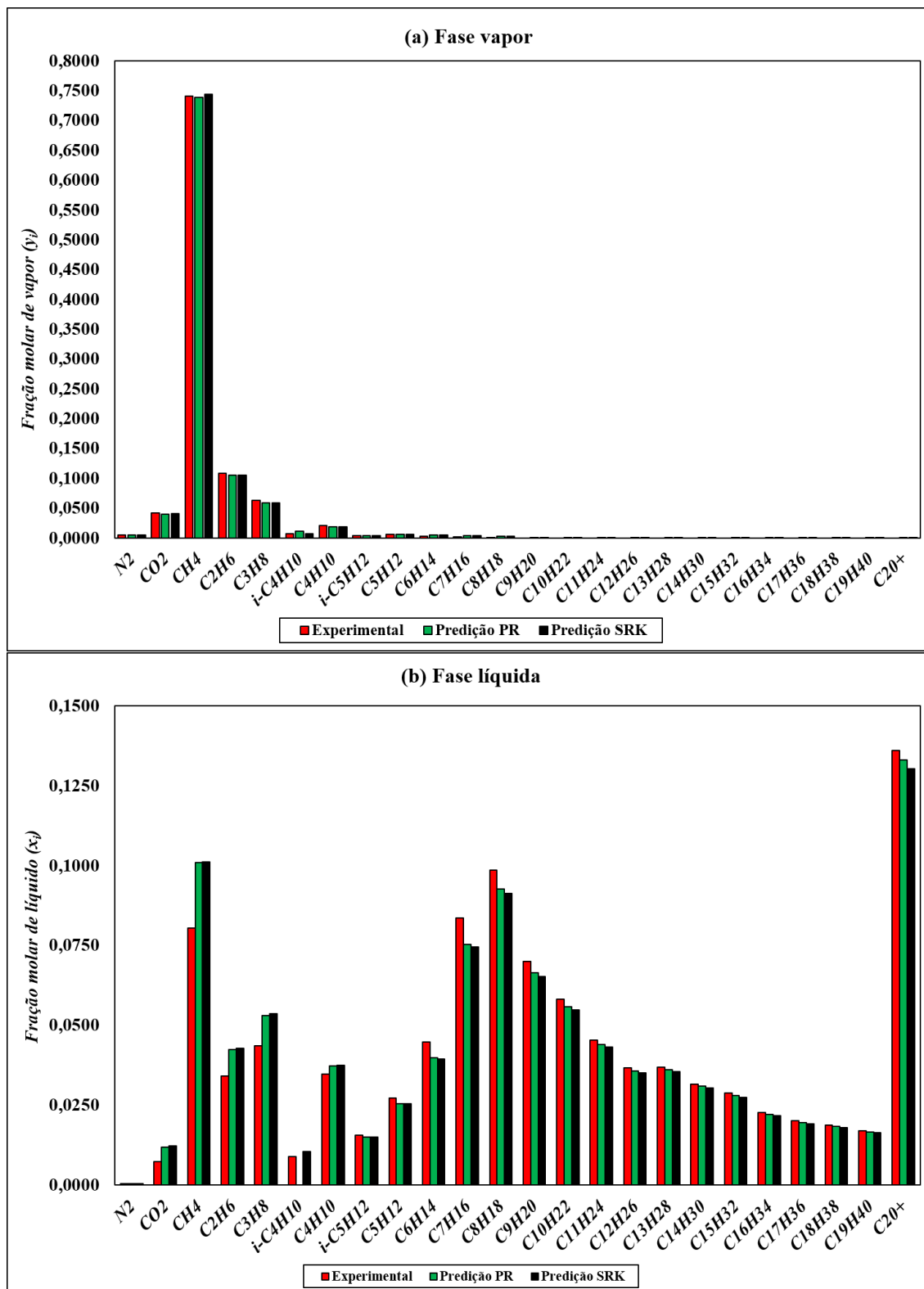


Figura 17 – Predição do equilíbrio de fases para uma mistura de hidrocarbonetos a $T = 367,05$ K e $P = 32,2$ bar, utilizando as equações de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong em comparação com dados experimentais obtidos em [Jaubert, Auaulle e Souvay \(2002\)](#)



6.2 Avaliação do efeito da temperatura, pressão e razão molar inicial de reagentes no equilíbrio químico e de fases na síntese de Fischer-Tropsch

O modelo de equilíbrio químico e de fases combinados, através da minimização da energia de Gibbs, para síntese de Fischer-Tropsch apresentou-se robusto apenas para uma mistura contendo no máximo 16 componentes. Acima disso, os resultados encontrados variavam muito, para diferentes estimativas iniciais. Ou seja, dependendo da inicialização, o CONOPT encontra diferentes mínimos locais, não garantindo uma solução física. O aumento do número de variáveis (componentes do sistema) pode influenciar na busca pelo ótimo global, impedindo uma solução robusta. Essa dificuldade de encontrar a solução global para o problema (não garantindo um resultado com significado físico para o equilíbrio termodinâmico) já foi discutido por [Dowling et al. \(2015\)](#). Por essas razões, neste trabalho, foi abordado um sistema contendo apenas 16 componentes: hidrocarbonetos lineares (parafinas) de $C_1 - C_{12}$, H_2 , CO , H_2O e CO_2 .

Diferentes estudos avaliam a implementação de algoritmos com métodos mais rigorosos para o cálculos de equilíbrio termodinâmico. [Michelsen \(1982a\)](#), [Michelsen \(1982b\)](#) desenvolveram um método numérico para análise de estabilidade baseado no critério do plano tangente de Gibbs, garantindo uma solução global. [Rossi, Cardozo-Filho e Guirardello \(2009\)](#) propuseram uma abordagem baseada na minimização da energia de Gibbs, usando programação linear para determinar o equilíbrio químico de fases. Porém essa metodologia demanda alto esforço computacional para sistemas contendo mais de quatro componentes.

O modelo termodinâmico aplicado, nesta etapa, foi descrito na seção 5.8.3. O cálculo de equilíbrio químico e de fases combinados utilizando a minimização da energia de Gibbs, formulado como programação não linear apresentou baixo tempo computacional (aproximadamente 1 segundo) em uma estação de alto desempenho (Sun Microsystems - SPARC Enterprize M300 server com 16 Gb de memória RAM, processador octa-core com barramento de 2750 MHz). Estes resultados refletem no bom desempenho do modelo, quando comparado com o formulação apresentada por [Rossi, Cardozo-Filho e Guirardello \(2009\)](#). [Freitas e Guirardello \(2016\)](#) utilizaram a formulação de programação linear para determinar o equilíbrio químico e de fases de um sistema contendo 4 componentes (dióxido de carbono, água, octano e propano), e observaram um tempo computacional (nesta mesma estação de alto desempenho) de aproximadamente 13 minutos para cada condição de equilíbrio analisada.

A partir da metodologia aplicada, neste trabalho, foi possível avaliar a conversão dos reagentes e a distribuição dos produtos formados no equilíbrio termodinâmico, para diferentes condições de temperatura, pressão e razão molar de H_2/CO na alimentação. Em

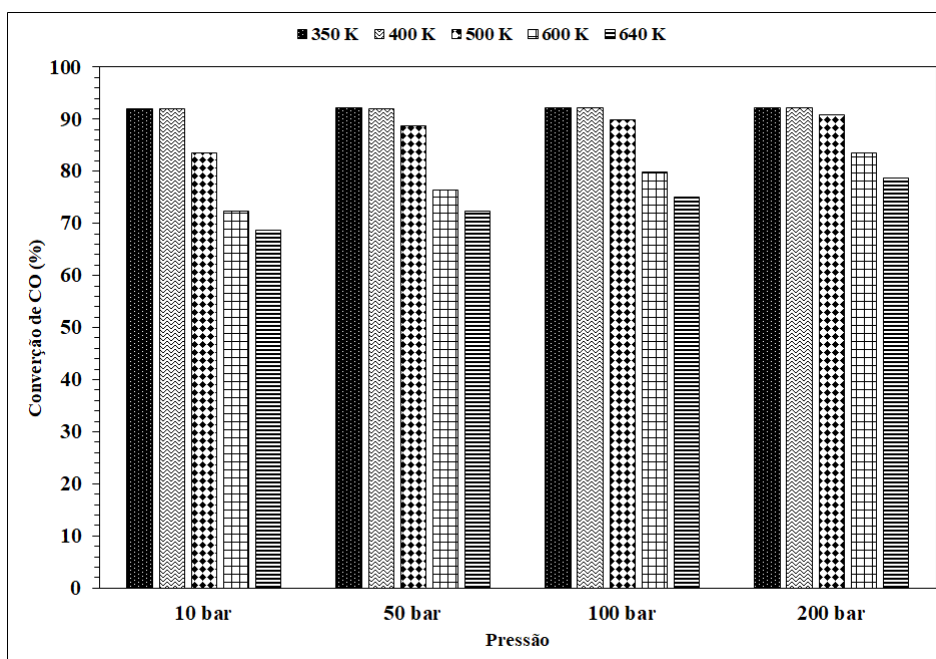
nenhuma das condições estudadas observou-se a formação de carbono no estado sólido.

Nesta etapa do trabalho, foi adotado o modelo de Soave-Redlich-Kwong como equação de estado, pois este apresentou a melhor precisão para altas temperaturas e pressões, assim como na SFT.

6.2.1 Conversão de monóxido de carbono e hidrogênio

Em todas as temperaturas (350-640 K) e pressões (10-200 bar) avaliadas para as razões molares de H_2/CO iguais a 1/1, 2/1 e 3/1, a conversão de monóxido de carbono foi de aproximadamente 100%. Enquanto que na razão molar inicial de $H_2/CO = 1/2$, em que há um número de mols de CO maior que de H_2 , as conversões de CO atingidas variaram entre 68,7% e 92,2%, dependendo da temperatura e pressão do sistema (Figura 18).

Figura 18 – Conversão de monóxido de carbono para a razão molar de H_2/CO inicial = 1/2 para diferentes condições de temperatura e pressão



Como pode ser visto na Figura 18, o aumento da temperatura desfavorece a conversão de monóxido de carbono. Na pressão de 10 bar houve uma queda de cerca de 23% na conversão entre as temperaturas de 350 K e 640 K; enquanto que para a pressão de 200 bar esta redução foi de aproximadamente 13% para as mesmas temperaturas. Ou seja, o aumento da pressão favoreceu a conversão de CO. Este efeito também foi observado por Freitas e Guirardello (2015a).

A conversão de H_2 variou muito pouco nas temperaturas e pressões analisadas. Sendo que para as razões molares de H_2/CO na alimentação iguais a 1/2, 1/1 e 2/1 obteve-se uma conversão média de hidrogênio de aproximadamente 99%. A razão molar de

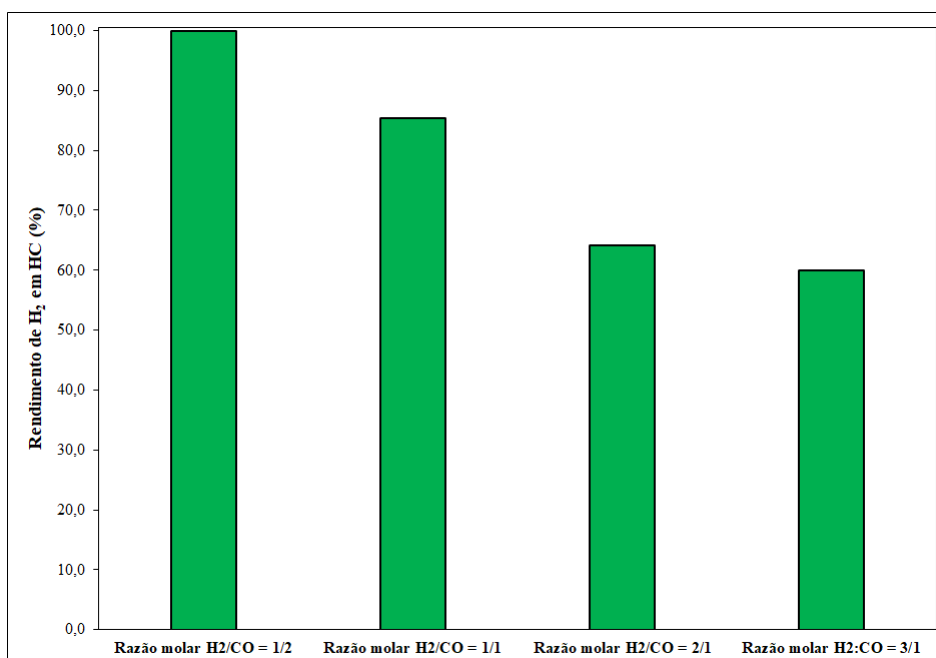
$H_2/CO = 3/1$ apresentou uma conversão de hidrogênio de aproximadamente 83,3% para todas as temperaturas e pressões analisadas. Esta redução na conversão de hidrogênio é consequência do aumento da taxa inicial de hidrogênio na alimentação.

6.2.2 Rendimento de hidrogênio em hidrocarbonetos

O cálculo do rendimento de hidrogênio em hidrocarbonetos é descrito pela Equação (5.75). Para todas as temperaturas e pressões estudadas, o rendimento de H_2 em HC manteve-se, praticamente, constante. Ou seja, esses parâmetros não influenciaram significativamente o rendimento de H_2 em HC. A razão molar inicial de H_2/CO foi o que mais influenciou este rendimento nas condições analisadas.

Ao considerar o rendimento de H_2 em HC, na temperatura de 500 K e pressão de 10 bar, para diferentes razões molares de H_2/CO na alimentação, notou-se que quanto maior a razão molar de H_2/CO , menor é o rendimento de hidrogênio em hidrocarbonetos (Figura 19). O rendimento de hidrocarbonetos para razão molar de H_2/CO na alimentação igual a 1/2 foi de aproximadamente 100%, enquanto que para as razões de 1/1, 2/1 e 3/1, o rendimento foi de 85,4%, 64,2% e 60,0%, respectivamente.

Figura 19 – Rendimento de H_2 em HC para diferentes razões molares de H_2/CO na alimentação, na temperatura de 500 K e pressão de 10 bar



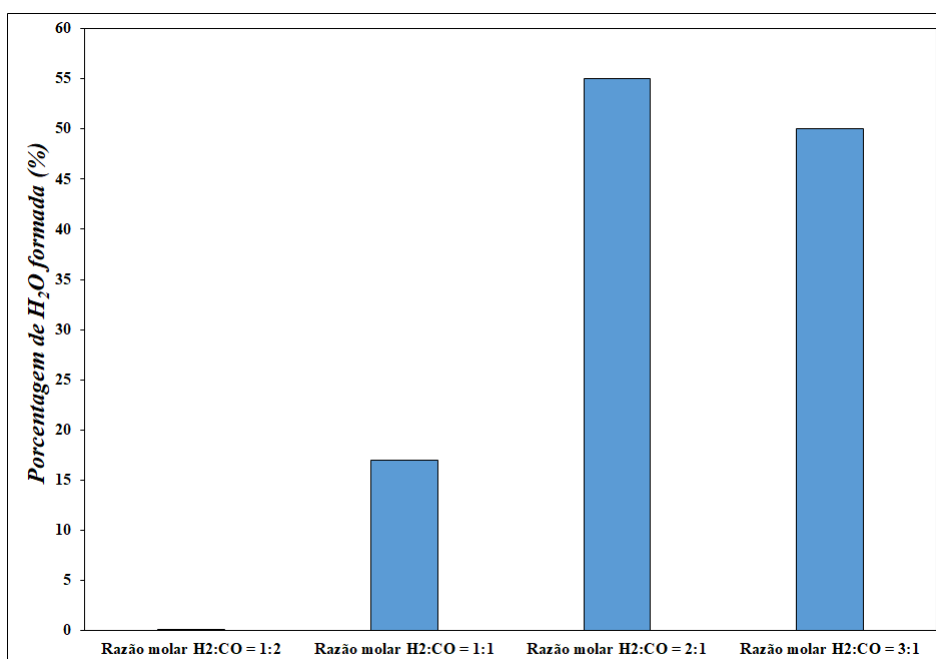
A partir da Figura 19, é possível concluir que grandes quantidades de hidrogênio na alimentação da SFT não favorecem a formação de hidrocarbonetos. Consequentemente, maiores razões molares de H_2/CO na entrada, proporcionam o aumento da formação de água na SFT, como pode ser visto logo abaixo.

6.2.3 Percentual de água formada no equilíbrio termodinâmico

Durante a síntese de Fischer-Tropsch ocorre a formação de água, sendo que ela pode estar presente na fase vapor ou na fase líquida (aquosa). A água formada na SFT pode reagir com CO, gerando CO₂ e hidrogênio (reação de deslocamento de água). Quando há presença de água na fase líquida, dependendo das condições de temperatura e pressão do sistema, alguns hidrocarbonetos mais leves são parcialmente dissolvidos na fase aquosa.

A razão molar H₂/CO foi o fator que mais impactou na formação de água no equilíbrio termodinâmico do sistema (Figura 20). Na razão molar de H₂/CO igual a 1/2 não há presença de água no equilíbrio, pois toda água formada na SFT foi consumida na reação de WGS, gerando CO₂. Conforme a razão molar de H₂/CO na alimentação aumenta, há também um aumento da presença de água no sistema, exceto para a razão molar de H₂/CO = 3/1, que diminuiu ligeiramente de 54,3% para 50,0%. Esta redução ocorreu pois formou-se principalmente etano; provocando menor formação de água, como pode ser visto pela Equação (5.66). A porcentagem em mols de água formada na razão molar de H₂/CO = 1/1 foi de 16,5%. A fração molar de água presente no sistema triplicou quando a razão molar de reagentes passou de 1/1 para 2/1.

Figura 20 – Porcentagem (em mols) de água formada no equilíbrio termodinâmico da SFT para na temperatura de 500 K e pressão de 10 bar



Como pode ser visto na Tabela 19, para uma razão molar de H₂/CO na entrada = 2/1, a temperatura e a pressão pouco afetam a formação de água no sistema. O principal efeito da temperatura e da pressão foi no equilíbrio de fases. Ou seja, em quais fases a água esteve presente. Em nenhuma das condições estudadas houve formação de água na

fase líquida orgânica. De acordo com a Tabela 19, baixas temperaturas e altas pressões favorecem a formação da fase aquosa. Também, é possível observar que acima de 600 K há formação de água apenas na fase vapor, para as pressões avaliadas. O comportamento da água formada no equilíbrio termodinâmico da SFT para as razões molares de H_2/CO iguais a 1/1 e 3/1 são apresentados no Apêndice B.

A fase aquosa é formada por aproximadamente 99% de H_2O , porém há presença de alguns gases dissolvidos em quantidades ínfimas. O principal componente dissolvido na fase aquosa é CO_2 , sendo que a máxima concentração de CO_2 na fase aquosa foi de 0,55% em mols, na pressão de 200 bar e temperatura de 350 K. Como esperado, verificou-se que o aumento da pressão favorece a capacidade dos gases se dissolverem em água. Os demais componentes que apareceram na fase rica em água foram: C_2H_6 , C_3H_8 , H_2 e C_4H_{10} ; e a fração molar destes compostos é menor que 4×10^{-4} .

Tabela 9 – Comportamento da água formada no equilíbrio termodinâmico da SFT na razão molar de H_2/CO na entrada = 2/1 em diferentes temperaturas e pressões

Pressão	10 bar		50 bar		100 bar		200 bar	
Temp. (K)	Frac. molar de H_2O formada	Fases	Frac. molar de H_2O formada	Fases	Frac. molar de H_2O formada	Fases	Frac. molar de H_2O formada	Fases
350	0,56	L	0,57	L	0,58	L	0,58	L
400	0,56	V + L	0,56	V + L	0,57	L	0,58	L
500	0,54	V	0,56	V	0,56	V	0,57	L
600	0,50	V	0,54	V	0,54	V	0,56	V
640	0,48	V	0,53	V	0,54	V	0,56	V

L: fase líquida

V: fase vapor

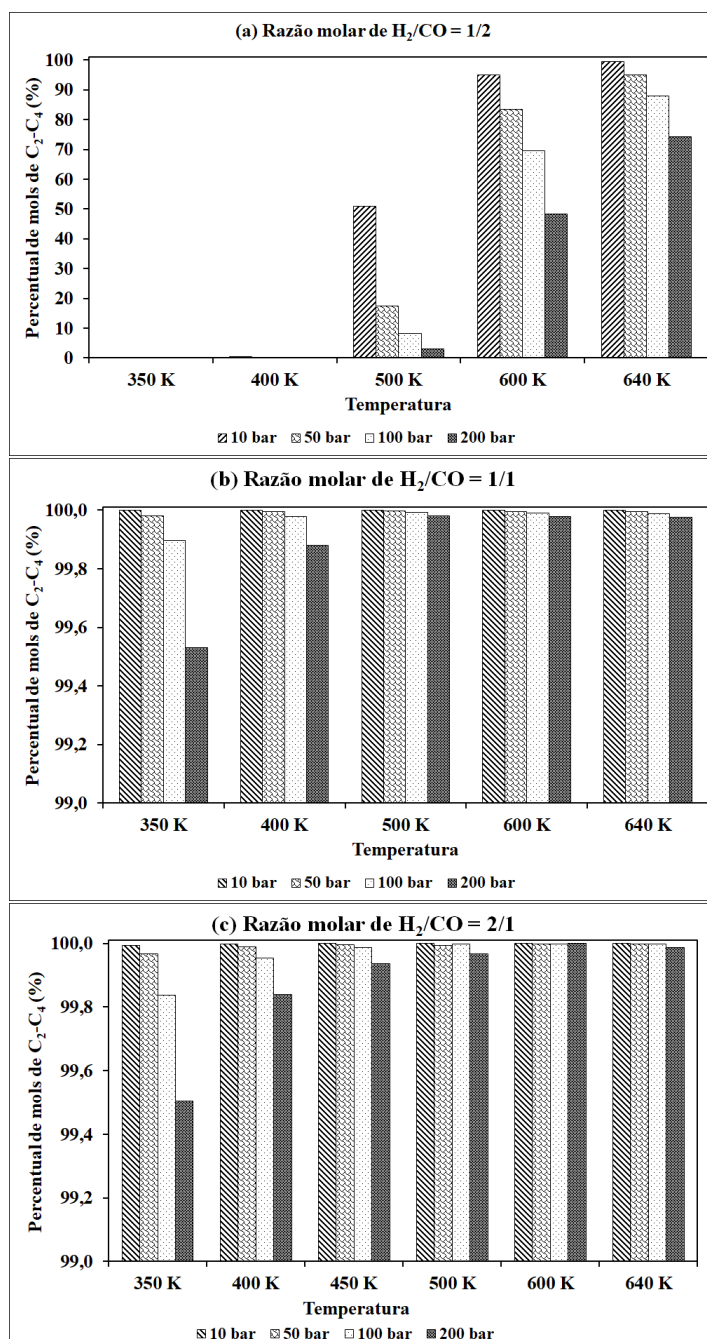
6.2.4 Percentual de hidrocarbonetos leves formados no equilíbrio termodinâmico ($C_2 - C_4$)

Nesta etapa foi avaliado o efeito da temperatura, pressão e da razão molar inicial de H_2/CO na formação de hidrocarbonetos leves. Os hidrocarbonetos leves, dentre eles o etano, propano e butano, são considerados gases combustíveis, e constituem parte dos produtos formados na SFT. O percentual de mols de $C_2 - C_4$ corresponde as quantidades de C_2H_6 , C_3H_8 e C_4H_{10} que são formados quando o equilíbrio termodinâmico é atingido.

A temperatura e a pressão do sistema apresentaram maior influência na formação de $C_2 - C_4$ para a razão molar de $H_2/CO = 1/2$, que para as demais razões molares (Figura 21). Para as razões molares de H_2/CO iguais a 1/1, 2/1 e 3/1, o efeito da temperatura e da pressão pouco afetou a formação desses hidrocarbonetos. De forma que, para a razão molar

de $H_2/CO = 3/1$, 100% dos HC formados são gases combustíveis, independentemente da temperatura e pressão. Nas razões molares de H_2/CO iguais a 1/1 e 2/1, mais de 99% dos hidrocarbonetos são compostos por etano e propano (Figuras 21b e 21c).

Figura 21 – Efeitos da temperatura, pressão e razão molar inicial de H_2/CO na formação de $C_2 - C_4$



Diferentemente, na razão molar de $H_2/CO = 1/2$, o percentual molar de $C_2 - C_4$ teve um grande aumento entre as temperaturas de 350 K e 640 K. Em 350 K e 10 bar, o percentual de $C_2 - C_4$ é de 0,02%, enquanto que em 640 K e 10 bar este percentual é

de 99,6%. Portanto, o aumento de temperatura favorece a formação de hidrocarbonetos leves. A pressão também influenciou na formação desses compostos, sendo que o aumento da pressão reduziu a fração molar de $C_2 - C_4$. Na razão molar de $H_2/CO = 1/2$, a 600 K, o percentual de hidrocarbonetos leves para as pressões de 10, 50, 100 e 200 bar, respectivamente, foi de 99,4%, 83,5%, 69,4% e 48,2%.

Embora sejam desprezíveis, esses mesmos efeitos da temperatura e da pressão, também podem ser notados para as demais razões molares de H_2/CO maiores ou igual a 1. Menores quantidades de $C_2 - C_4$ são formados em temperaturas abaixo de 400 K e pressões acima de 100 bar.

As quantidades de $C_2 - C_4$ obtidas nas razões molares de H_2/CO de entrada iguais a 1/1, 2/1 e 3/1 - nas condições de equilíbrio termodinâmico - são maiores que aquelas observadas experimentalmente. De acordo com Norval (2008), a SFT não atinge o equilíbrio global, sendo que, no equilíbrio global, o principal produto formado é o metano (PATTERSON; DAS; DAVIS, 2003). No entanto, neste trabalho foi estabelecido como restrição a não formação de metano; e, conseqüentemente, os principais hidrocarbonetos formados foram etano e propano. Dessa forma, pode-se reafirmar, como já descrito por Norval e Phillips (1990), que a SFT é um sistema em equilíbrio parcial, em que algumas espécies estão em equilíbrio.

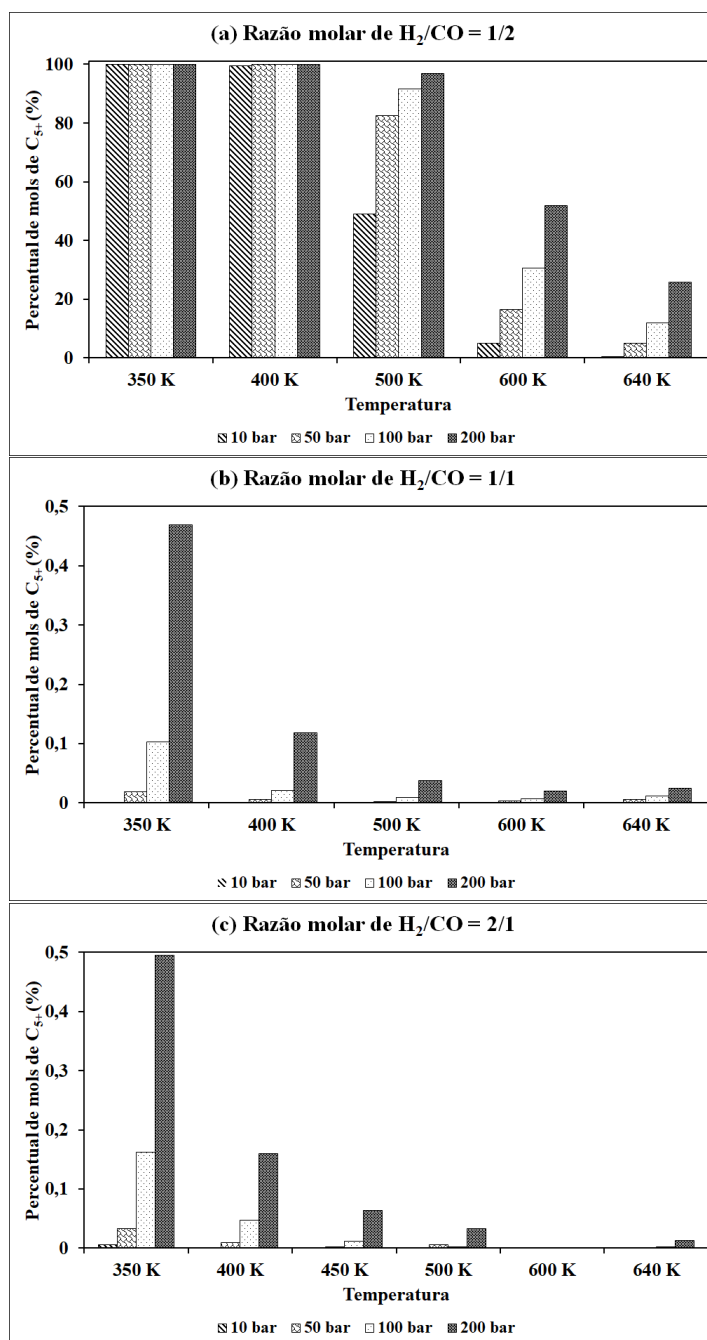
O principal interesse na SFT é a formação de gasolina e diesel, ou seja, hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos na cadeia (C_{5+}). Logo, deseja-se minimizar a formação de $C_2 - C_4$. E a partir dos resultados obtidos nesta etapa, é possível constatar que a razão molar de $H_2/CO = 1/2$ apresenta os menores valores percentuais de hidrocarbonetos leves, dependendo da temperatura e pressão do sistema.

6.2.5 Percentual de C_{5+} formado no equilíbrio termodinâmico

A temperatura e a pressão apresentam um importante efeito na formação de C_{5+} (hidrocarbonetos de cadeias longas). Nesta etapa do trabalho, foi avaliada a formação de C_{5+} em diferentes temperaturas e pressões, para cada razão molar de H_2/CO . A Figura 22a mostra que o aumento da temperatura reduz a formação de C_{5+} no equilíbrio. De 350 K até 400 K praticamente todos os hidrocarbonetos formados são de cadeias longas, com mais de 5 carbonos. No entanto, acima de 600 K há uma redução significativa na fração desses HC, sendo que a 10 bar e 600 K somente 5% de HC corresponde à C_{5+} , e em 640 K esse valor é de 0,4%. Todavia, o aumento da pressão favorece a formação de C_{5+} . Na temperatura de 600 K, obtiveram-se as seguintes frações (% em mol) de C_{5+} : 16,55%, 30,56% e 51,79% para as pressões de 50, 100 e 200 bar.

O mesmo efeito da temperatura e pressão também foi observado para as razões molares de H_2/CO iguais a 1/1 e 2/1 (Figuras 22b e 22c). Porém nessas duas razões

Figura 22 – Efeitos da temperatura, pressão e razão molar inicial de H_2/CO na formação de C_{5+}



molares, o maior percentual de mols de C_{5+} foi de aproximadamente 0,5%, na temperatura de 350 K e pressão de 200 bar. E na razão molar de $H_2/CO = 3/1$ não houve formação de hidrocarbonetos com mais de 5 carbonos na cadeia. Como pode ser visto, no equilíbrio termodinâmico, razões molares de H_2/CO maiores que 1/1 não favorecem a formação de C_{5+} . Estes resultados já eram esperados, logo que para estas condições de temperatura, pressão e razão molar inicial, a maior parte dos produtos concentram-se em hidrocarbonetos de cadeias curtas, como pode ser visto anteriormente.

Mais uma vez, é necessário salientar que essas condições de equilíbrio não são atingidas em condições típicas do processo de FT. Pois, além do sistema estar em equilíbrio parcial, deve-se considerar que, experimentalmente, há efeitos cinéticos que influenciam na formação de hidrocarbonetos de cadeias longas, tais como a seletividade dos catalisadores, facilitando a etapa de propagação de cadeia (TORRENTE-MURCIANO et al., 2014).

Como pode ser visto nas Figuras 21 e 22, a razão molar de $H_2/CO = 1/2$ apresenta a melhor distribuição de produtos de FT para formação de gasolina e diesel (C_{5+}), no equilíbrio termodinâmico. Da mesma forma, baixas temperaturas e altas pressões favorecem a formação dos mesmos.

6.2.6 Estudo do equilíbrio de fases

Um aspecto importante na SFT é o equilíbrio de fases. A partir da minimização da energia de Gibbs, foi possível determinar os produtos e as fases formadas em cada condição de temperatura, pressão e razão molar inicial de H_2/CO . A fração de cada fase formada no equilíbrio termodinâmico para diferentes temperaturas e pressões são apresentadas nas Tabelas 10, 11, 12 e 13.

A Tabela 10 mostra relação de equilíbrio de fases para a razão molar inicial de $H_2/CO = 1/2$. Como pode ser visto, a baixas temperaturas (350 e 400 K), o aumento da pressão favoreceu a formação dos produtos na fase líquida orgânica, sendo que em 200 bar, todos os produtos estão na fase líquida. Nas temperaturas acima de 600 K houve formação apenas de fase gasosa. Na razão molar inicial de $H_2/CO = 1/2$, em nenhuma das condições avaliadas, ocorreu formação de fase líquida aquosa, pois toda a água foi consumida na reação de WGS.

Na razão molar inicial de $H_2/CO = 1/1$, para todas temperaturas, na pressão de 10 bar, não houve formação de fase líquida. Todos componentes estão na fase gasosa, mesmo na temperatura de 350 K (Tabela 11). No entanto, na temperatura de 350 K, a formação da fase gasosa ocorreu apenas a 10 bar. Acima desta pressão, constatarem-se duas fases líquidas imiscíveis: fase líquida aquosa e orgânica. Na pressão de 200 bar, houve formação de fase gasosa apenas nas temperaturas de 600 e 640 K. Como pode ser visto, a fase aquosa ($\approx 99\%$ água) corresponde à cerca de 18% dos componentes formados no equilíbrio. Assim como na Tabela 10, o aumento da pressão em baixas temperaturas favorece a formação das fases líquidas; e altas temperaturas proporcionam a formação da fase gasosa.

As Tabelas 12 e 13 apresentam os resultados para o efeito da pressão e temperatura no equilíbrio de fases, para as razões molares iniciais de $H_2/CO = 2/1$ e $3/1$, respectivamente. O aumento da razão molar de H_2/CO afeta a formação da fase líquida aquosa: na razão molar de $H_2/CO = 2/1$, a 350 K e 200 bar, 57,5% do sistema é constituído pela fase líquida aquosa. Enquanto que nas mesmas condições de temperatura e pressão

Tabela 10 – Efeito da temperatura e pressão no equilíbrio de fases para razão molar de H_2/CO na entrada igual a 1/2

Temp. (K)	Pressão (bar)	10	50	100	200
350	Fração da fase gasosa (mol%)	92,5	88,1	76,0	0,0
	Fração da fase líquida (mol%)	7,5	11,9	24,0	100,0
	Fração da fase aquosa (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0
400	Fração da fase gasosa (mol%)	93,3	90,6	85,8	0,0
	Fração da fase líquida (mol%)	6,7	9,4	14,2	100,0
	Fração da fase aquosa (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0
500	Fração da fase gasosa (mol%)	100,0	100,0	93,0	0,0
	Fração da fase líquida (mol%)	0,0	0,0	7,0	100,0
	Fração da fase aquosa (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0
600	Fração da fase gasosa (mol%)	100,0	100,0	100,0	100,0
	Fração da fase líquida (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0
	Fração da fase aquosa (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0
640	Fração da fase gasosa (mol%)	100,0	100,0	100,0	100,0
	Fração da fase líquida (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0
	Fração da fase aquosa (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela 11 – Efeito da temperatura e pressão no equilíbrio de fases para razão molar de H_2/CO na entrada igual a 1/1

Temp. (K)	Pressão (bar)	10	50	100	200
350	Fração da fase gasosa (mol%)	100,0	0,0	0,0	0,0
	Fração da fase líquida (mol%)	0,0	82,5	81,8	82,3
	Fração da fase aquosa (mol%)	0,0	17,5	18,2	17,7
400	Fração da fase gasosa (mol%)	100,0	82,8	82,5	0,0
	Fração da fase líquida (mol%)	0,0	0,0	0,0	82,9
	Fração da fase aquosa (mol%)	0,0	17,2	17,5	17,1
500	Fração da fase gasosa (mol%)	100,0	100,0	100,0	0,0
	Fração da fase líquida (mol%)	0,0	0,0	0,0	82,6
	Fração da fase aquosa (mol%)	0,0	0,0	0,0	17,4
600	Fração da fase gasosa (mol%)	100,0	100,0	100,0	100,0
	Fração da fase líquida (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0
	Fração da fase aquosa (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0
640	Fração da fase gasosa (mol%)	100,0	100,0	100,0	100,0
	Fração da fase líquida (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0
	Fração da fase aquosa (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0

para razão molar de $H_2/CO = 3/1$, 70,9% é fase aquosa. Nas pressões de 10 e 50 bar, a maioria dos hidrocarbonetos estão na fase gasosa, sendo que a fase aquosa apresenta baixas concentrações de hidrocarbonetos dissolvidos, como visto anteriormente. Apenas nas pressões de 100 e 200 bar foi possível observar a formação de HC na fase líquida. Como a maior parte dos HC formados nessas razões molares iniciais de H_2/CO são hidrocarbonetos

leves ($C_2 - C_4$), não há formação de fase líquida orgânica em pressões moderadamente altas (10 e 50 bar).

Tabela 12 – Efeito da temperatura e pressão no equilíbrio de fases para razão molar de H_2/CO na entrada igual a 2/1

Temp. (K)	Pressão (bar)	10	50	100	200
350	Fração da fase gasosa (mol%)	44,4	43,2	0,0	0,0
	Fração da fase líquida (mol%)	0,0	0,0	42,1	42,5
	Fração da fase aquosa (mol%)	55,6	56,8	57,9	57,5
400	Fração da fase gasosa (mol%)	44,2	43,7	0,0	0,0
	Fração da fase líquida (mol%)	0,0	0,0	43,0	42,2
	Fração da fase aquosa (mol%)	55,8	56,3	57,0	57,8
500	Fração da fase gasosa (mol%)	100,0	44,1	43,7	0,0
	Fração da fase líquida (mol%)	0,0	0,0	0,0	43,2
	Fração da fase aquosa (mol%)	0,0	55,9	56,3	56,8
600	Fração da fase gasosa (mol%)	100,0	100,0	100,0	100,0
	Fração da fase líquida (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0
	Fração da fase aquosa (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0
640	Fração da fase gasosa (mol%)	100,0	100,0	100,0	100,0
	Fração da fase líquida (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0
	Fração da fase aquosa (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela 13 – Efeito da temperatura e pressão no equilíbrio de fases para razão molar de H_2/CO na entrada igual a 3/1

Temp. (K)	Pressão (bar)	10	50	100	200
350	Fração da fase gasosa (mol%)	50,0	50,0	35,4	29,1
	Fração da fase líquida (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0
	Fração da fase aquosa (mol%)	50,0	50,0	64,6	70,9
400	Fração da fase gasosa (mol%)	50,0	50,0	46,6	32,3
	Fração da fase líquida (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0
	Fração da fase aquosa (mol%)	50,0	50,0	53,4	67,7
500	Fração da fase gasosa (mol%)	100,0	100,0	74,5	63,3
	Fração da fase líquida (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0
	Fração da fase aquosa (mol%)	0,0	0,0	25,5	36,7
600	Fração da fase gasosa (mol%)	100,0	100,0	100,0	100,0
	Fração da fase líquida (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0
	Fração da fase aquosa (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0
640	Fração da fase gasosa (mol%)	100,0	100,0	100,0	100,0
	Fração da fase líquida (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0
	Fração da fase aquosa (mol%)	0,0	0,0	0,0	0,0

Independentemente da pressão e da razão molar inicial de H_2/CO , nas temperaturas de 600 K e 640 K formou-se apenas fase gasosa. Essas condições caracterizam o processo a altas temperaturas (HTFT), no qual há formação apenas de fase gasosa. Assim como já descrito anteriormente, e observado nos resultados, a elevação da pressão favorece a formação de combustíveis líquidos.

A formação de C_{5+} está diretamente ligada com a formação da fase líquida orgânica. A Figura 23 mostra a relação entre a fração (em % de mol) da fase líquida orgânica e a fração de C_{5+} para: (a) razão molar de $H_2/CO = 1/2$ e temperatura de 400 K; e (b) para razão molar de $H_2/CO = 2/1$ e temperatura de 350 K.

Como pode ser visto, quanto maior o percentual de fase líquida orgânica, maior é a concentração de C_{5+} formado no equilíbrio termodinâmico. Ou seja, hidrocarbonetos de cadeias longas possuem uma tendência a serem formados na fase líquida. Esse aspecto pode ser observado para a razão molar de $H_2/CO = 1/2$, temperatura de 350 K e pressão de 200 bar, no qual 100% dos hidrocarbonetos são C_{5+} e estão totalmente condensados (Figura 23a).

6.2.7 Rendimento de CO_2 na síntese de Fischer-Tropsch

Em condições de equilíbrio termodinâmico, a reação de deslocamento de água está diretamente ligada com a síntese de Fischer-Tropsch no consumo de monóxido de carbono, e na formação de hidrocarbonetos. Porém, o CO_2 é um produto indesejado nesse processo. Nesta etapa do trabalho foi avaliado o rendimento de CO_2 em relação ao consumo de CO, de acordo com a Equação 6.1.

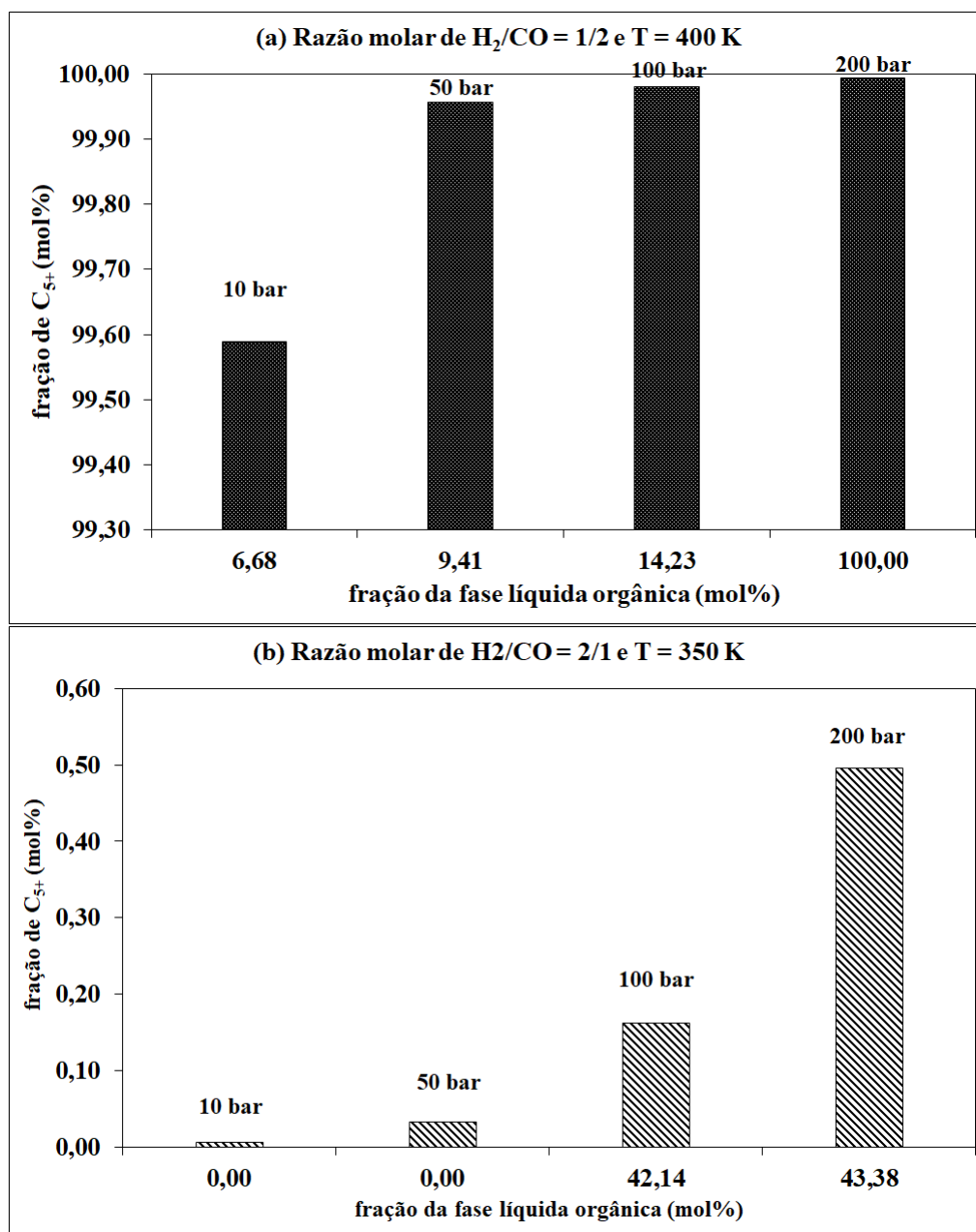
$$\text{Rendimento de } CO_2(\%) = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO_{inicial}} - n_{CO_{final}}} \times 100 \quad (6.1)$$

Em que n_{CO_2} é o número de mols de CO_2 formado na SFT; $n_{CO_{inicial}}$ e $n_{CO_{final}}$ correspondem ao número inicial e final de mols de CO, respectivamente.

O rendimento de CO_2 não é afetado nas temperaturas e pressões analisadas. Na razão molar de $H_2/CO = 1/2$, o rendimento de CO_2 é basicamente constante (50%) até 200 bar e 640 K. Enquanto que na razão molar inicial de $H_2/CO = 3/1$, não foi observada a formação de dióxido de carbono em quantidades maiores que 0,1% em mols. O principal fator que influenciou na formação de dióxido de carbono foi a razão molar inicial de H_2/CO (Figura 24).

O rendimento de CO_2 é inversamente proporcional ao aumento da razão molar de H_2/CO . Quanto maior a razão molar inicial de H_2/CO , menor é o rendimento de dióxido de carbono na SFT (Figura 24). A razão de $H_2/CO = 1/1$, apresenta um rendimento de CO_2 no equilíbrio termodinâmico, correspondente a 42,7%, enquanto que na razão de

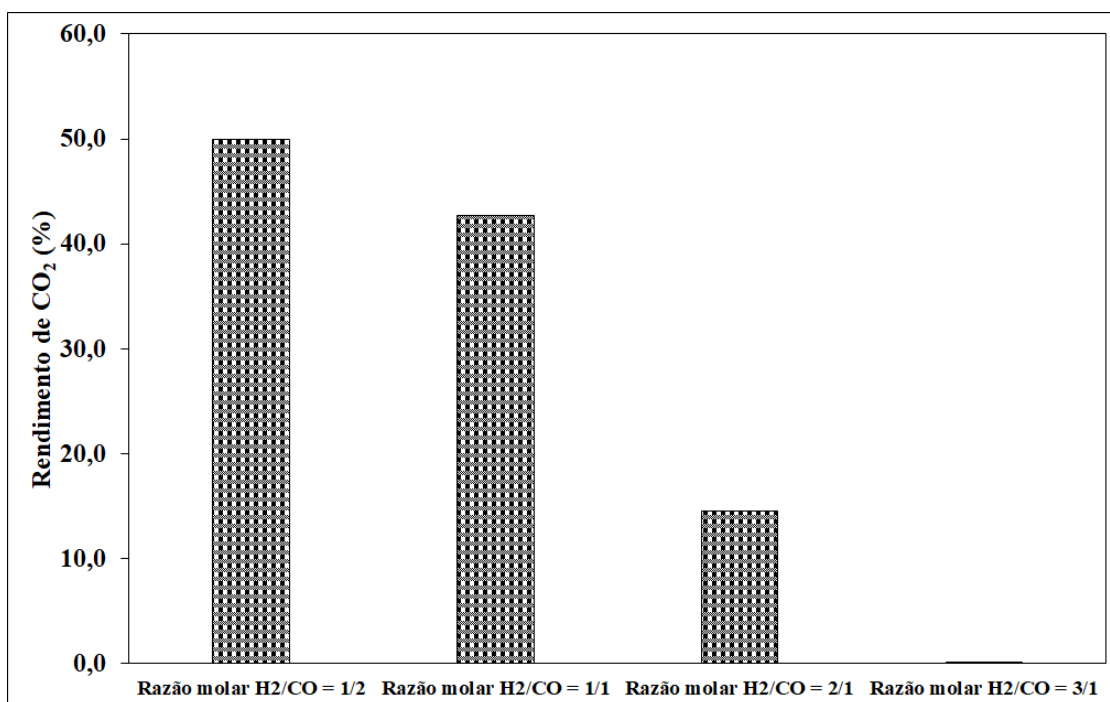
Figura 23 – Relação da fração molar de C_{5+} e da fase líquida orgânica formada no equilíbrio termodinâmico



$H_2/CO = 2/1$, o mesmo foi de 14,5%. Na razão de $H_2/CO = 3/1$, o rendimento diminuiu para 0,007%.

O aumento da razão molar inicial de H_2/CO diminui a formação de dióxido de carbono; e, conseqüentemente, ocorre a redução da formação de hidrocarbonetos de cadeias longas. Observando as Figuras 24 e 20, percebe-se que a presença de água no equilíbrio está associada com o rendimento de CO_2 , por meio da reação de deslocamento de água.

A partir dos resultados obtidos, nota-se que quanto maiores as razões molares iniciais de H_2/CO , ou seja, com excesso de hidrogênio na alimentação, maior será a

Figura 24 – Efeito da razão molar inicial de H_2/CO no rendimento de CO_2 para $T = 400$ K e $P = 10$ bar

formação de hidrocarbonetos leves no equilíbrio, sendo que parte da água formada na SFT é consumida como reagente na reação de WGS. Por outro lado, menores razões molares iniciais de H_2/CO (<1) favorecem a formação de hidrocarbonetos mais longos, formando maiores quantidades de água para reagir com o excesso de CO e formar CO_2 .

Esse aspecto da formação de CO_2 foi observado por Zimmerman e Bukur (1990). De forma que eles observaram que para o catalisador de Fe, a reação de deslocamento de água é mais ativa, próxima do equilíbrio, e inibe a formação de água. Em outros trabalhos, diferentes autores (LOX; FROMENT, 1993; RAJE; INGA; DAVIS, 1997) relatam a formação de grandes quantidades de CO_2 sob catalisadores de ferro.

6.3 Distribuição dos produtos de Fischer-Tropsch

Geralmente, a distribuição dos produtos de Fischer-Tropsch pode ser descrita por um modelo estatístico de distribuição. Esse modelo, já apresentado na Seção 3.5, relaciona a fração molar de cada hidrocarboneto formado (W_n) com o número de carbonos (n) contido na cadeia deste HC; e é conhecido como modelo de distribuição de Anderson-Schultz-Flory (ASF). A linearização da Equação (3.13) através de uma função logarítmica - Equação

(6.2) - permite calcular a probabilidade de crescimento da cadeia (α).

$$\log W_n = \log \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) + n \log \alpha \quad (6.2)$$

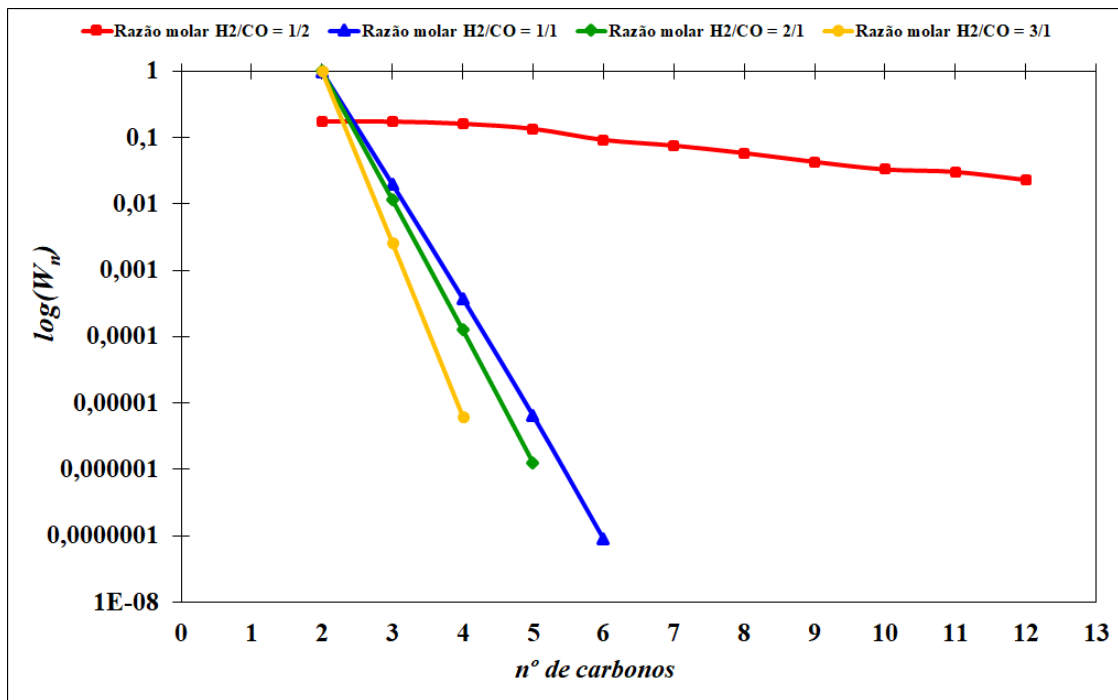
Sendo que α é o coeficiente angular da reta, e pode ser obtido pela relação de $\log W_n$ vs. n . Os valores de alfa podem variar de 0 a 1, tal que quanto mais próximo de 1, maior é a formação de HC com alto número de carbono.

O modelo de distribuição de ASF permite verificar de maneira mais detalhada os hidrocarbonetos formados na SFT. Por esta razão, nesta seção, foi avaliada a distribuição dos produtos de FT, ajustando os dados obtidos, por meio da metodologia de minimização da energia de Gibbs, ao modelo de ASF; para as diferentes composições iniciais de H_2/CO . Além das condições de temperatura, pressão e razão molar de H_2/CO já analisadas até aqui, outras condições desses parâmetros também foram estudadas, com o intuito de comparar com resultados experimentais, geralmente, obtidos no processo de FT.

6.3.1 Efeito da razão molar de H_2/CO

A Figura 25 apresenta a distribuição dos hidrocarbonetos na temperatura de 500 K e pressão de 10 bar para as composições iniciais de $H_2/CO = 1/2, 1/1, 2/1$ e $3/1$.

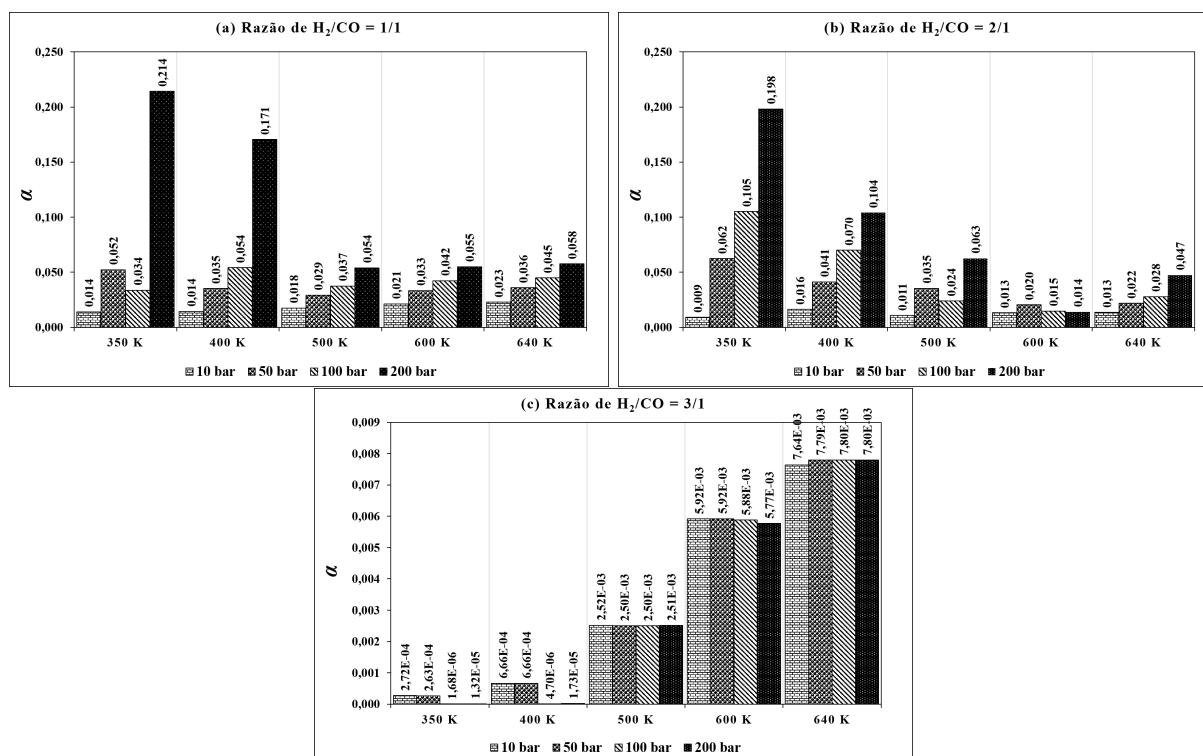
Figura 25 – Distribuição dos HC produzidos na SFT para diferentes razões molares iniciais de H_2/CO , na temperatura de 500 K e pressão de 10 bar



O aumento da razão molar de H_2/CO apresenta um efeito negativo na distribuição dos hidrocarbonetos. Este fenômeno é análogo ao descrito por Dry (2002) e Klerk (2011). A composição inicial de $H_2/CO = 1/2$ exibe a melhor distribuição de hidrocarbonetos, quando comparada com as demais composições. A probabilidade de crescimento da cadeia na razão molar de $H_2/CO = 1/2$, $T = 500$ K e $P = 10$ bar foi de 0,8 ($\alpha = 0,8$), enquanto que para as razões de H_2/CO iguais a 1/1, 2/1 e 3/1 os valores de α foram de 0,018, 0,011 e 0,003, respectivamente.

Como a razão molar de $H_2/CO = 1/2$ possui a maior fração molar de C_{5+} no equilíbrio, conseqüentemente, os seus respectivos alfas serão próximos de 1. Em algumas condições de temperaturas e pressões avaliadas na razão molar de $H_2/CO = 1/2$, a quantidade de HC de cadeias longas ($C_{5+} > 80\%$) foi maior que a prevista pelo modelo de distribuição de Anderson-Schultz-Flory. Sendo assim, não foi possível ajustar os resultados dessas condições de temperatura e pressão ao modelo para determinar o valor de α (tal que: $0 \leq \alpha \leq 1$). Nas demais composições iniciais de H_2/CO maiores que 1, em que formou-se principalmente hidrocarbonetos leves, alfa é próximo de 0 (Figura 26).

Figura 26 – Efeito da temperatura e pressão na probabilidade de crescimento de cadeia (α) para diferentes composições iniciais de H_2/CO



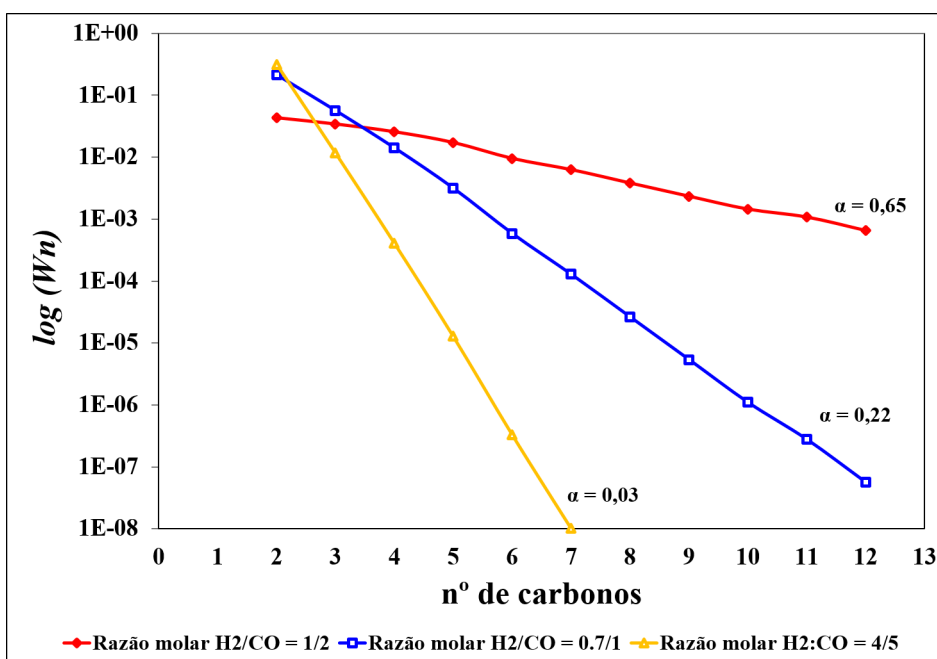
Como pode ser visto na Figura 26, os valores de alfa são próximos de 0, e o aumento da temperatura reduz ainda mais a probabilidade de crescimento da cadeia, exceto para a razão molar de $H_2/CO = 3/1$. Esse efeito negativo do aumento da temperatura é descrito na Tabela 4. Outro aspecto importante em relação a probabilidade de crescimento, é o fato

de que, industrialmente, os valores de α variam entre 0,65 e 0,95 (CLAEYS; STEEN, 2004). Este desvio, dos resultados obtidos, pode ser justificado pelo fato de que, no equilíbrio termodinâmico, não são considerados aspectos associados ao tipo de catalisador. Sendo que o catalisador de cobalto apresenta altas seletividades de HC de cadeias longas, para as composições iniciais de H_2/CO iguais a 1/1 e 2/1.

Industrialmente, a SFT ocorre em uma faixa de temperaturas e pressões mais restrita que as apresentadas nesta análise termodinâmica. As temperaturas variam entre 473 K e 613 K, e as pressões entre 10 e 50 bar. As altas frações molares de C_{5+} alcançadas no equilíbrio termodinâmico para pressões acima de 50 bar e temperaturas abaixo de 473 K não são observadas experimentalmente. Portanto, para razão inicial de $H_2/CO = 1/2$, no equilíbrio termodinâmico, observou-se que em condições de temperaturas muito baixas (abaixo de 500 K) e pressões muito altas (acima de 50 bar) os produtos da SFT não seguem a distribuição de ASF. Pois os HC de cadeias longas são formados em maiores quantidades.

Como a composição molar de $H_2/CO = 1/2$ apresentou a melhor distribuição de hidrocarbonetos no equilíbrio, então, também foi avaliada a distribuição dos produtos de FT para outras razões molares iniciais ($H_2/CO = 0,7/1$ e $4/5$). Estas duas razões e a razão de $1/2$ foram estudadas em condições típicas da SFT, na temperatura de 573,15 K e pressão de 14,8 bar (HTFT); aplicando a minimização da energia de Gibbs, e ajustando o resultado ao modelo de distribuição de ASF.

Figura 27 – Distribuição dos HC produzidos na SFT na temperatura de 573,15 K e pressão de 14,8 bar



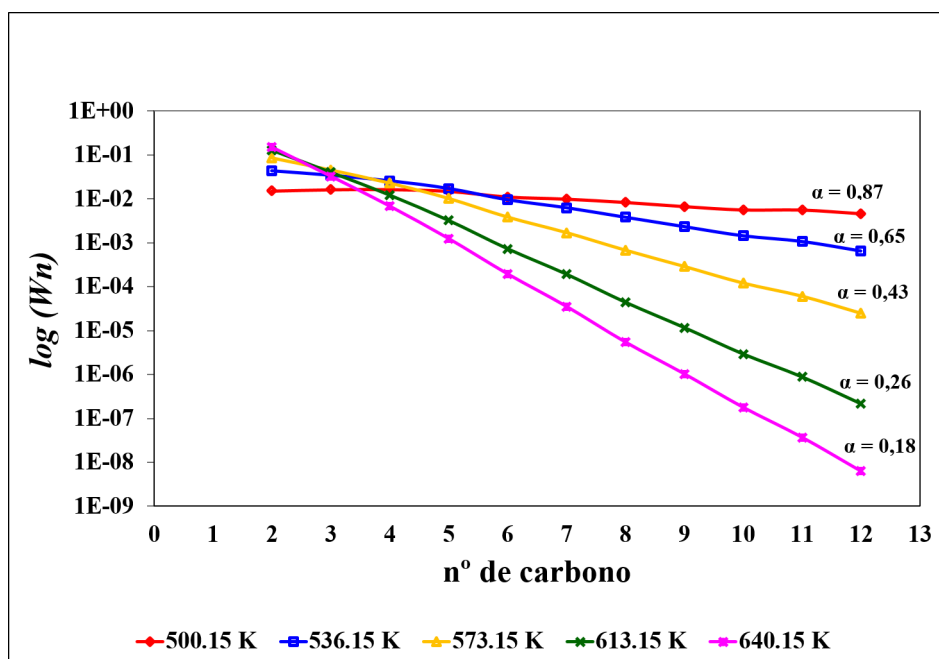
A Figura 27 apresenta a distribuição dos HC formados no equilíbrio químico e de fases, variando a composição de entrada de H_2/CO . Como pode ser visto, as composições analisadas são menores que 1/1, e apresentam uma melhor distribuição dos produtos, quando comparada com as composições iniciais de H_2/CO maiores que 1/1, que são mostradas na Figura 25.

Nas condições exibidas na Figura 27, houve formação apenas de fase gasosa. Assim como mostrado acima, é evidente que o aumento da razão de H_2/CO reduz a formação de hidrocarbonetos de cadeias longas. A razão de $H_2/CO = 1/2$ apresentou a melhor distribuição, contendo desde etano (C_2) até *n*-dodecano (C_{12}). Ao passo que, a razão de $H_2/CO = 4/5$ apresentou a menor distribuição de HC, formando apenas alcanos de C_2 até C_7 . Embora forme grandes quantidades de dióxido carbono, a razão molar inicial de $H_2/CO = 1/2$, é a que melhor representa a distribuição de produtos de FT, a partir de uma abordagem de equilíbrio termodinâmico.

6.3.2 Efeito da temperatura e pressão

A variação da temperatura e da pressão também influenciam a distribuição dos produtos para a composição inicial de $H_2/CO = 1/2$. A Figura 28 apresenta o efeito da temperatura na formação de HC no equilíbrio, para temperaturas consideradas típicas na SFT.

Figura 28 – Influência da temperatura na distribuição dos HC produzidos na SFT na pressão de 14,8 bar e razão molar de $H_2/CO = 1/2$

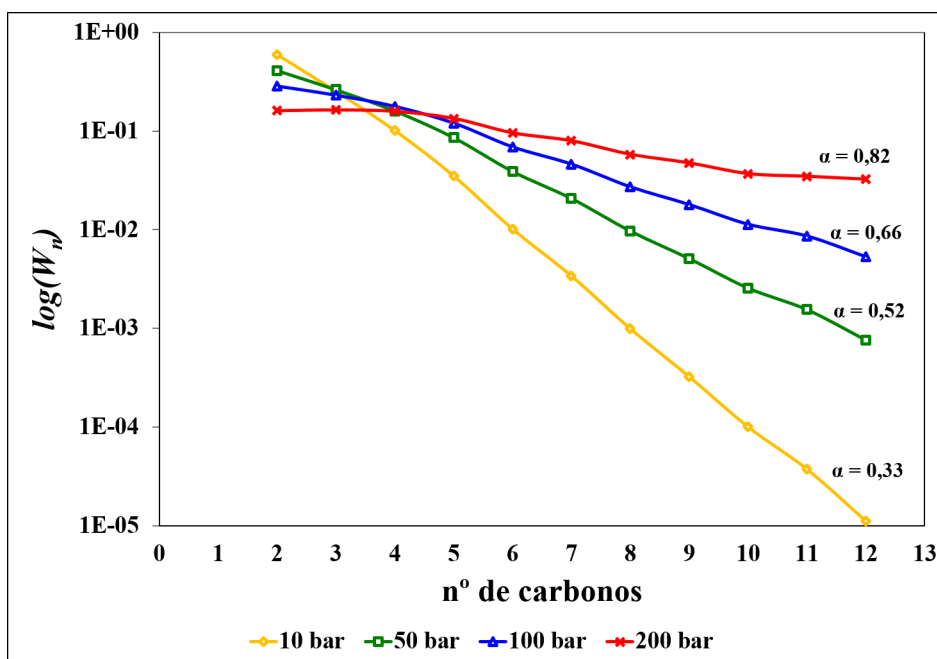


Notou-se que quanto maior a temperatura, menor é a fração dos HC de cadeias

longas, e maior a fração de HC leves (etano e propano). Mas em todas temperaturas houve a formação de C_2 até C_{12} . A melhor distribuição ocorreu na temperatura de 500,15 K e pressão de 14,8 bar, tal que obteve-se um $\alpha = 0,87$. Este valor de alfa é comumente encontrado no processo de FT (STENGER; ASKONAS, 1986; CLAEYS; STEEN, 2004). Em todas as temperaturas avaliadas, houve formação apenas da fase gasosa.

O aumento da pressão favorece a formação de hidrocarbonetos de cadeias longas, e reduz a de hidrocarbonetos de cadeias curtas (Figura 29). Na pressão de 200 bar, a probabilidade de crescimento de cadeia foi de 0,82, na temperatura de 600 K, enquanto que em 10 bar, este valor reduziu para 0,33.

Figura 29 – Influência da pressão na distribuição dos HC produzidos na SFT na temperatura de 600 K e razão molar de $H_2/CO = 1/2$



A temperatura e a pressão estão diretamente relacionadas com a formação dos hidrocarbonetos da SFT, sendo que a variação de ambos os parâmetros pode mudar significadamente a distribuição dos produtos. É possível obter diferentes valores de alfa, dependendo da temperatura e pressão do sistema para condições típicas do processo de Fischer-Tropsch (Tabela 14). A diferença de 73 K no sistema reduziu a probabilidade de crescimento de cadeia à metade, em 14,8 bar. Já o aumento da pressão foi mais significativo a altas temperaturas (573,15 K), que em comparação à 500,15 K. Ao avaliar a Tabela 14, pode-se induzir que a melhor distribuição de hidrocarbonetos na SFT, para condições características da SFT, ocorreu na temperatura de 500,15 K e pressão de 35 bar.

Ao comparar os resultados obtidos com a literatura, Stenger e Askonas (1986) obtiveram $\alpha = 0,75$, considerando o total consumo dos reagentes, para a razão de H_2/CO

Tabela 14 – Probabilidade de crescimento de cadeia (α) para diferentes temperaturas e pressões na razão de $H_2/CO = 1/2$

Temp. (K)	500,15	536,15	573,15
Pres. (bar)			
14,8	0,869	0,645	0,434
25,0	0,951	0,743	0,532
35,0	0,966	0,746	0,597

= 3/5, na temperatura de 536,15 K e pressão de 14,8 bar. Enquanto que, neste trabalho, para a razão de $H_2/CO = 1/2$, nas mesmas condições de temperatura e pressão, α é igual a 0,645; porém não é considerado o consumo total dos reagentes. Apesar das diferentes razões de entrada (3/4 e 1/2), o modelo de equilíbrio termodinâmico, através da minimização da energia de Gibbs, utilizando a equação de estado de SRK, foi capaz de prever a distribuição de produtos de FT. A partir da correlação empírica de [Song et al. \(2004\)](#), obtiveram-se os seguintes valores de α : 0,889, 0,779 e 0,665 para as temperaturas de 500,15, 536,15 e 573,15 K, respectivamente. Esses valores de α estão de acordo com os resultados apresentados na Tabela 14.

Através de uma análise termodinâmica, foi possível avaliar o efeito da temperatura, pressão e razão inicial de H_2/CO na composição dos produtos da SFT. Industrialmente, observa-se a formação de outros hidrocarbonetos (C_{12+}), em uma faixa de temperaturas e pressões mais restrita, que as apresentadas neste trabalho. De acordo com [Stenger e Askonas \(1986\)](#), taxas de H_2/CO entre 0,5 e 1,0 são comumente utilizadas em processos com o catalisador a base de ferro, na SFT. Sendo que, nessas taxas, foi possível observar, por meio da termodinâmica, uma distribuição de produtos similar às apresentadas experimentalmente.

A razão de $H_2/CO = 1/2$ mostrou-se como sendo a melhor razão para formação de hidrocarbonetos de cadeias longas, porém há formação de grandes quantidades de CO_2 . Apesar disso, é possível encontrar alternativas sustentáveis para o uso deste CO_2 , minimizando a emissão de poluentes. Por exemplo, o trabalho de [Freitas e Guirardello \(2015b\)](#) sugere o uso de CO_2 como co-reagente na produção de gás de síntese a partir de biomassa. Outros processos consideram o reciclo de dióxido de carbono no processo de FT ([AASBERG-PETERSEN et al., 2004](#)). Enquanto que outras pesquisas buscam como alternativa a hidrogenação de CO_2 , para geração de combustíveis ([SAEIDI; AMIN; RAHIMPOUR, 2014](#)).

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO - USO DE DIÓXIDO DE CARBONO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

A síntese de Fischer-Tropsch, como pode ser visto no Capítulo 6, gera uma quantidade significativa de CO_2 . Por essa razão, nesta etapa, é proposto uma rota para reutilização de CO_2 , como alternativa para minimizar a emissão de dióxido de carbono. O processo é proposto através de uma análise termodinâmica, considerando a reação reversa de deslocamento de água (*reverse water-gas-shift* - RWGS) no sistema.

A metodologia aplicada, neste estudo, é apresentada na seção 5.8. Nesta etapa, não foi considerada a restrição de não formação de metano. Ou seja, pode ocorrer a formação de CH_4 no equilíbrio termodinâmico. Além disso, deve-se considerar a reação reversa de deslocamento de água entre as restrições estequiométricas - Equação (7.1). Dessa forma, o sistema estudado contém os mesmos componentes que foram apresentados para SFT. Todos os cálculos foram feitos considerando o sistema em temperatura constante (isotérmico).



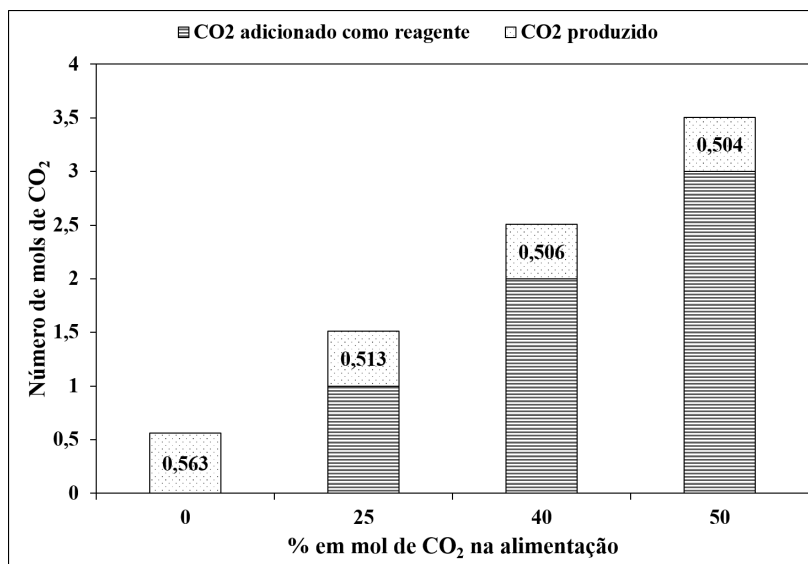
7.1 Reciclo de CO_2 na síntese de Fischer-Tropsch

Primeiro, foi avaliado o uso de CO_2 como co-reagente na síntese de Fischer-Tropsch. Foi aplicada a minimização da energia de Gibbs, utilizando H_2 , CO e CO_2 como reagentes, para determinar os compostos formados no equilíbrio termodinâmico. Estabeleceu-se a pressão de 14,8 bar, e variou-se a temperatura de 550 até 900 K, para diferentes composições iniciais de dióxido de carbono: 0%, 25%, 40% e 50% em mols de CO_2 .

A Figura 30 apresenta o número de mols de CO_2 formados na SFT, adicionando CO_2 na composição inicial, como um co-reagente. Foram consideradas as seguintes razões molares iniciais de $\text{H}_2:\text{CO}:\text{CO}_2 = 1:2:0$, $1:2:1$, $1:2:2$ e $1:2:3$. A adição de dióxido de carbono na composição inicial, juntamente com hidrogênio e monóxido de carbono reduziu pouco o número de mols de CO_2 formados no equilíbrio. Sem a adição de CO_2 na alimentação, formou-se 0,563 mols de CO_2 ; e com a adição de 25% de CO_2 (razão molar inicial de $\text{H}_2:\text{CO}:\text{CO}_2 = 1:2:1$), houve a formação de 0,513 mols. No entanto, este valor do número de mols é aproximadamente constante, para os demais percentuais de CO_2 na alimentação. Sendo que adição de CO_2 na alimentação como co-reagente não influenciou,

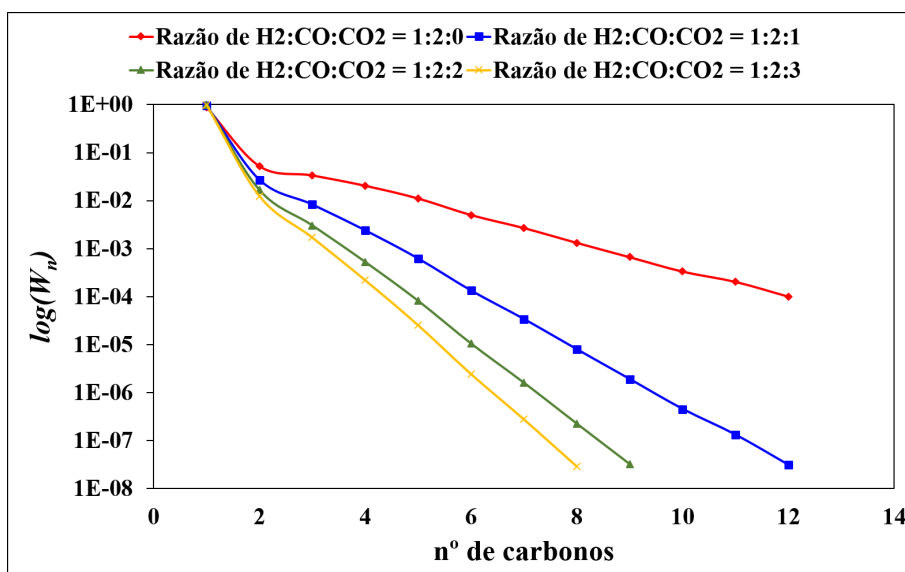
significativamente, a formação de CO_2 no equilíbrio.

Figura 30 – Influência da formação de CO_2 na SFT, utilizando CO_2 como co-reagente, para a temperatura de 550 K e pressão de 14,8 bar



Por outro lado, a adição de CO_2 na alimentação causa um efeito significativo na distribuição dos produtos de FT (Figura 31). Quanto maior o percentual em mols de CO_2 na entrada, menor a distribuição dos produtos. Para as razões iniciais contendo 0%, 25%, 40% e 50% em mols de CO_2 , obteve-se os respectivos valores de probabilidade de crescimento de cadeia (α): 0,52, 0,25, 0,15 e 0,11.

Figura 31 – Efeito da adição de CO_2 como co-reagente na distribuição dos produtos de FT, para a temperatura de 550 K e pressão de 14,8 bar



Entre os hidrocarbonetos, o principal produto formado é o metano, correspondendo a cerca de 90% dos alcanos, em 500 K e 14,8 bar. A formação de CH_4 é levada em conta, pois esse composto é um dos principais produtos formados na hidrogenação de CO_2 ; sendo que há inúmeros estudos para redução da formação de CH_4 (SAEIDI; AMIN; RAHIMPOUR, 2014).

Como o dióxido de carbono, adicionado no processo na temperatura de 550 K, não foi consumido na reação reversa de deslocamento de água, o excesso de CO_2 é considerado como sendo um inerte. A reação reversa de deslocamento de água foi observada somente acima de 700 K (Figura 32). Esse efeito já era esperado, pois a RWGS é uma reação endotérmica. Nas temperaturas abaixo de 700 K, o excesso de CO_2 faz com que a reação de WGS, no equilíbrio, não favoreça a formação de CO_2 . Consequentemente, o CO não reagido na WGS é preferencialmente consumido na formação de metano.

Para todas as temperaturas analisadas, praticamente, todo hidrogênio adicionado inicialmente foi consumido. O aumento da temperatura reduz ainda mais a formação de hidrocarbonetos, sendo que acima de 550 K houve formação apenas de hidrocarbonetos leves, e a fração molar de $\text{C}_2\text{-C}_4$ é da ordem de 10^{-8} . Dessa forma, os principais componentes obtidos no equilíbrio termodinâmico são CO, CO_2 , H_2O e CH_4 .

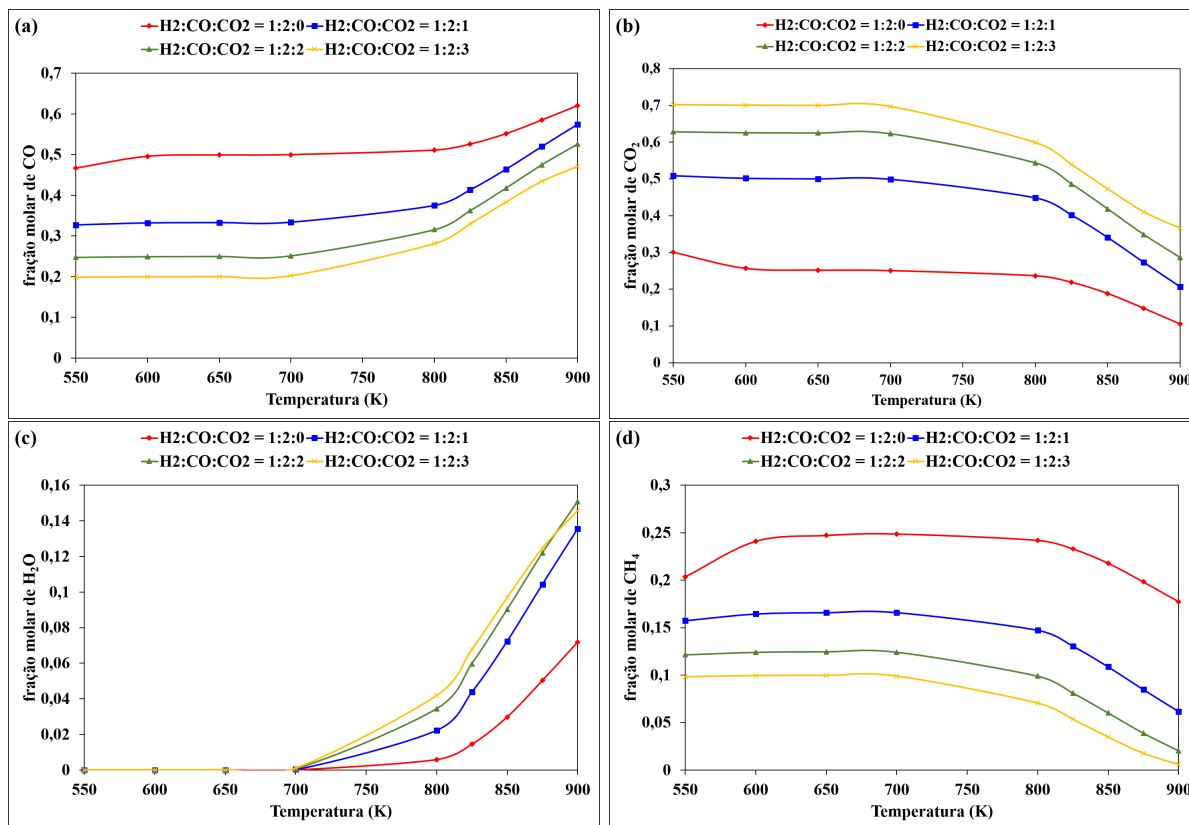
A Figura 32 apresenta a fração molar de CO, CO_2 , H_2O e CH_4 , para as temperaturas entre 550 a 900 K, e para as diferentes composições iniciais de CO_2 . Como pode ser visto (Figura 32a e Figura 32b), o aumento da temperatura resulta em uma maior fração molar de monóxido de carbono, e reduz a fração de CO_2 . Isso indica a ocorrência da reação reversa de deslocamento de água, principalmente acima de 800 K.

Outro aspecto observado é a formação de água acima de 700 K (Figura 32c). Quanto maior a composição molar inicial de dióxido de carbono, maior é a fração molar de água obtida no equilíbrio. Em 900 K, obteve-se um percentual de água de aproximadamente 15%, nas razões de $\text{H}_2\text{:CO:CO}_2 = 1\text{:}2\text{:}2$ e $1\text{:}2\text{:}3$.

A fração molar de metano reduziu consideravelmente com o aumento da temperatura, visto que para a razão de $\text{H}_2\text{:CO:CO}_2 = 1\text{:}2\text{:}3$, a fração de CH_4 é igual a 0,006 em 900 K, no equilíbrio. Portanto, a reação de formação de CH_4 é desfavorecida em altas temperaturas. Quando não há presença de CO_2 na composição inicial ($\text{H}_2\text{:CO:CO}_2 = 1\text{:}2\text{:}0$), a elevação da temperatura resultou no aumento da formação de metano até 700 K. Após essa temperatura, a fração de metano começou a diminuir. Este mesmo efeito foi observado para as demais razões de $\text{H}_2\text{:CO:CO}_2$, porém, o aumento da fração molar de CH_4 , até 700 K, é insignificante, quando comparado com a composição inicial contendo 0% de CO_2 . Em todas condições de temperatura e razão molar inicial de $\text{H}_2\text{:CO:CO}_2$, houve formação apenas de fase gasosa.

A partir dos resultados obtidos, observa-se que adição de CO_2 como co-reagente,

Figura 32 – Influência da temperatura e da composição inicial de $H_2:CO:CO_2$ para: (a) monóxido de carbono; (b) dióxido de carbono; (c) água; e (d) metano, na pressão de 14,8 bar para SFT



reduz a distribuição dos produtos de FT. Dessa forma, não é viável o reciclo de dióxido de carbono no processo de FT. Uma alternativa é a geração de monóxido de carbono por meio da RWGS. Através dessa reação, é possível converter o dióxido de carbono formado na SFT em CO, o qual pode ser utilizado como reagente no processo de FT.

7.2 Conversão de dióxido de carbono em monóxido de carbono

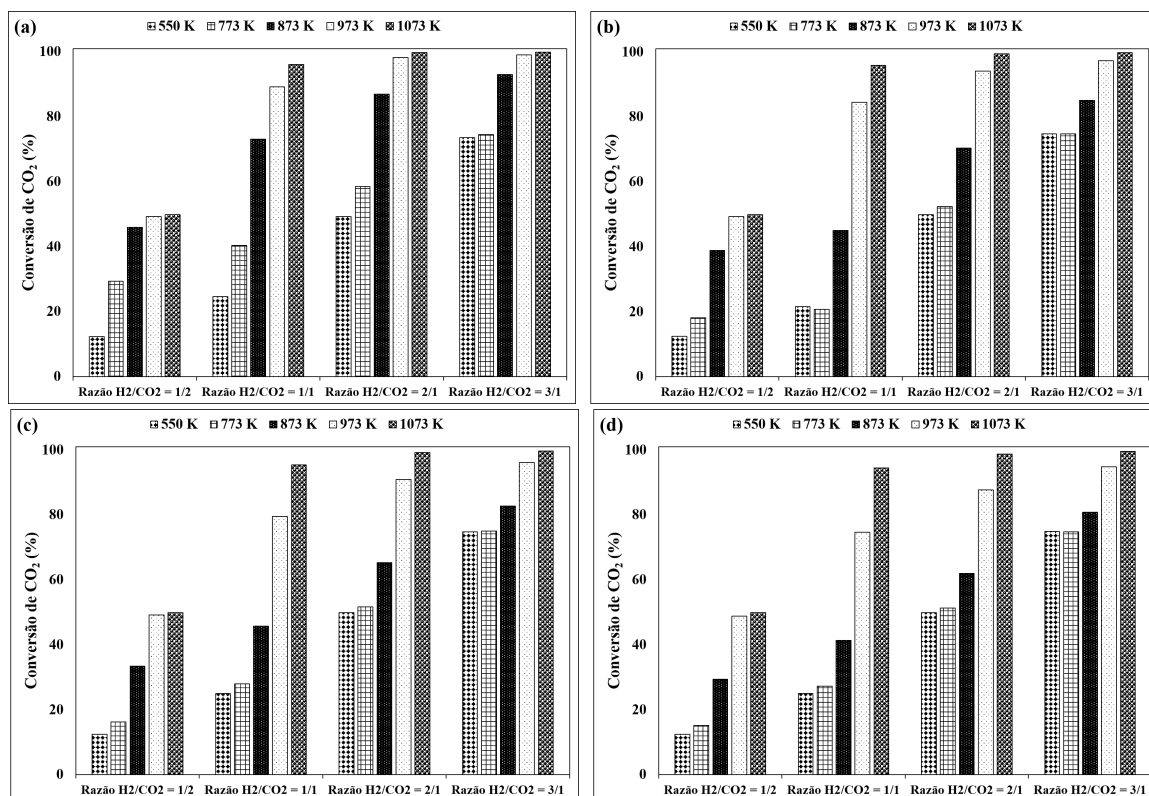
Uma outra possibilidade à redução de CO_2 formado na SFT, como descrito anteriormente, é a conversão em CO, através da reação reversa de deslocamento de água. Além da RWGS, durante este processo pode ocorrer reações paralelas, como a formação de hidrocarbonetos, principalmente metano. Nesta seção, é apresentada uma análise termodinâmica considerando o efeito da temperatura e pressão para diferentes razões molares iniciais de H_2/CO_2 , no equilíbrio termodinâmico.

Como na seção 7.1, as mesmas reações são consideradas no sistema. Porém nesta etapa, os reagentes são hidrogênio e dióxido de carbono. A minimização da energia de Gibbs foi aplicada para as temperaturas entre 550 e 1073 K; pressões de 1 bar, 20 bar,

50 bar e 100 bar; e razões molares iniciais de H_2/CO_2 iguais a 1/2, 1/1, 2/1 e 3/1. Por meio desta análise termodinâmica, foi possível determinar as melhores condições para maximizar a formação de CO, reduzindo o CO_2 formado na SFT.

Em todas as temperaturas, pressões e razões molares iniciais analisadas, os produtos formados no equilíbrio termodinâmico foram: H_2O , CO, CH_4 e C_2H_6 ; havendo formação apenas de fase gasosa. Sendo que as quantidades de etano produzido são desprezíveis, da ordem de 10^{-8} mol. Em nenhuma das condições avaliadas houve formação de carbono na fase sólida. O efeito da temperatura e da razão molar de H_2/CO_2 na conversão de CO_2 , no equilíbrio termodinâmico são mostrados na Figura 33, para cada pressão analisada.

Figura 33 – Efeito da temperatura e da razão de H_2/CO_2 na conversão de CO_2 no equilíbrio termodinâmico para diferentes pressões: (a) 1 bar; (b) 20 bar; (c) 50 bar; (d) 100 bar



A elevação da temperatura provocou o aumento da conversão de CO_2 . Mais de 90% de CO_2 foi convertido na temperatura de 1073 K, em todas as pressões e nas razões de $H_2/CO_2 = 1/1$, 2/1 e 3/1. Para a razão de $H_2/CO_2 = 1/2$, a máxima conversão de dióxido de carbono obtida foi de aproximadamente 50%, em todas as pressões, na temperatura de 1073 K. Nas temperaturas de 550 K e 773 K houve pouca variação da conversão de CO_2 em função da temperatura, para a razão de $H_2/CO_2 = 3/1$, em todas as pressões analisadas. Porém, o aumento na temperatura de 873 K para 973 K afetou significativamente a conversão de CO_2 .

No entanto, o aumento da pressão reduziu a conversão de CO_2 para temperaturas acima de 773 K. Como pode ser visto na Figura 33, na temperatura de 873 K, e razão de $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1/1$, houve um declínio na conversão de CO_2 de 73,1% para 41,4%, para as pressões de 1 bar e 100 bar, respectivamente. Em temperaturas abaixo de 773 K, a elevação da pressão aumentou a conversão de CO_2 . Resultados apresentando esse mesmo efeito da pressão são descritos por Gao et al. (2012). Em baixas temperaturas, o aumento da pressão favorece a formação de CH_4 , consequentemente, favorecendo a conversão de CO_2 . No entanto, em altas temperaturas, há uma redução na formação de metano, prevalecendo a reação reversa de deslocamento de água. Dessa forma, o aumento da pressão reduz a conversão de CO_2 .

O aumento da razão molar de H_2/CO_2 provocou um aumento na conversão de CO_2 . Porém, elevadas quantidades de hidrogênio na reação favorecem a formação de metano até a temperatura de 773 K. Acima dessa temperatura, a formação de metano é inibida, pois esta reação é exotérmica (Figura 34d).

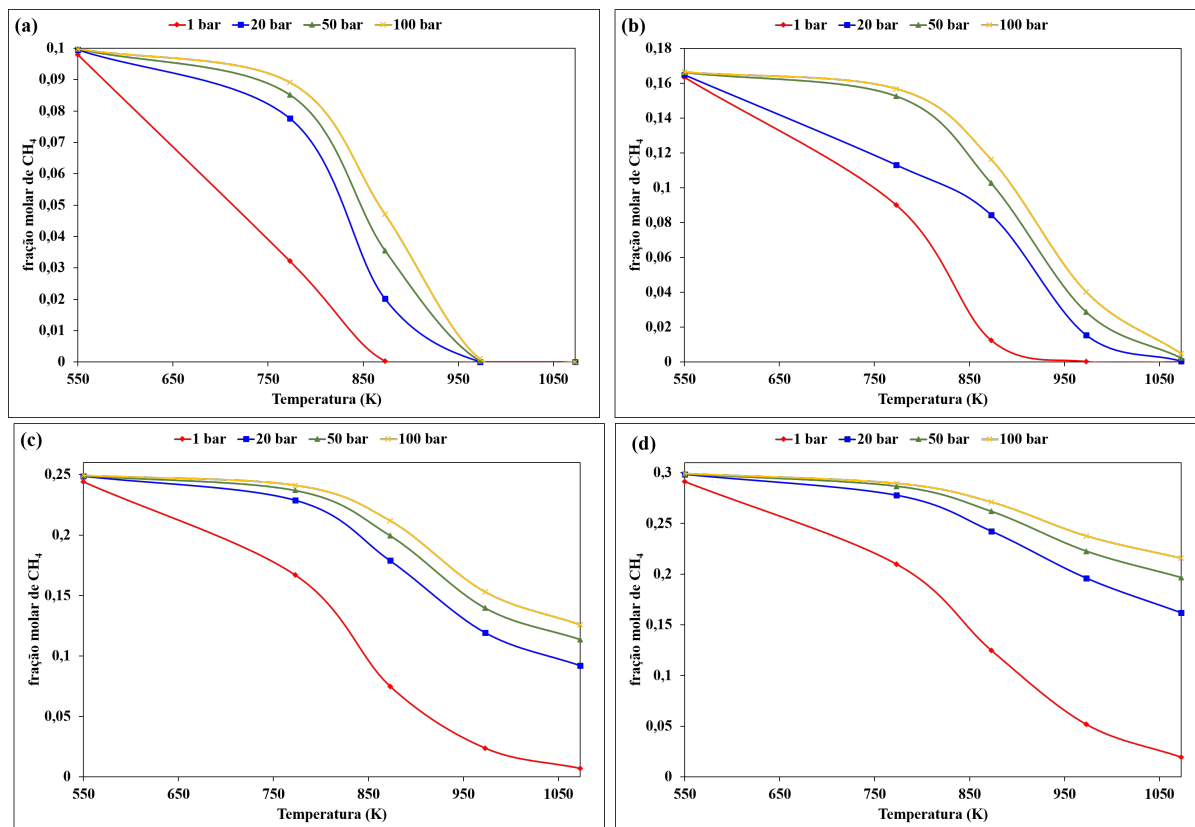
Como pode ser visto na Figura 34, o aumento da temperatura desfavoreceu a formação de metano, sendo que acima de 1000 K, praticamente, não há CH_4 na pressão de 1 bar. Por outro lado, o aumento da pressão e da razão molar de H_2/CO_2 favoreceram a formação de metano. As razões de H_2/CO_2 iguais a 2/1 e 3/1 são as que apresentam as maiores frações molares de CH_4 no equilíbrio. Esse fenômeno é apresentado, de forma análoga, por Gao et al. (2012). O efeito da temperatura, na formação de metano, é mais expressivo para razões molares com maiores quantidades de hidrogênio na composição inicial.

Outro aspecto observado foi que a ausência de CO na composição inicial influenciou a formação de metano. Sem a presença de monóxido de carbono, a composição de CH_4 no equilíbrio é menor. Este efeito pode ser verificado comparando as Figuras 32d e 34a. Na Figura 32d, o aumento da temperatura provocou uma redução suave na fração molar de metano. Enquanto que na Figura 34a, o aumento da temperatura reduziu a fração molar de CH_4 de forma mais acentuada.

A fração molar de metano no equilíbrio está diretamente ligada com a fração molar de monóxido de carbono. Como a reação de formação de CH_4 é exotérmica, e a RWGS é endotérmica, o aumento de temperatura reduz a formação de metano, resultando em uma aumento da composição de CO (Figura 35).

Como pode ser visto na Figura 35, além do efeito da temperatura, notou-se também, que o aumento da pressão reduziu a fração molar de CO. Este resultado já era esperado, logo que, acima de 773 K houve uma diminuição na conversão de CO_2 com o aumento da pressão (Figura 33). Para as pressões de 20, 50 e 100 bar, as frações molares de CO foram menores que 0,05 até a temperatura de aproximadamente 750 K. Somente acima de 773 K, a fração molar de CO apresentou um aumento significativo em função da temperatura.

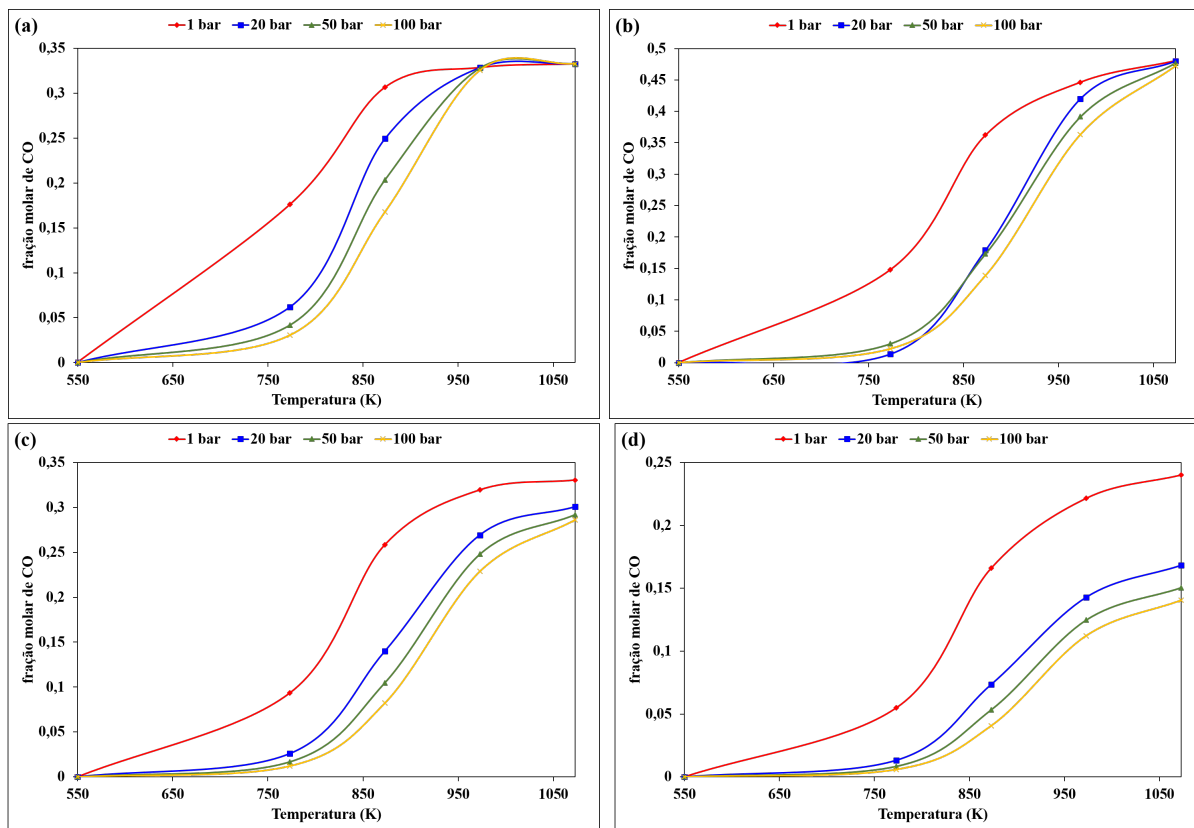
Figura 34 – Efeito da temperatura e pressão na formação de CH_4 no equilíbrio termodinâmico para diferentes razões molares iniciais: **(a)** $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1/2$; **(b)** $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1/1$; **(c)** $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 2/1$; **(d)** $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3/1$



O aumento da razão molar de H_2/CO_2 reduz a fração molar de monóxido de carbono no equilíbrio. Porém a razão de $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1/1$ apresentou frações molares de CO maiores que na razão de $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1/2$. Isto ocorreu porque na razão de $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1/2$, a reação de WGS é predominante no equilíbrio termodinâmico. Tal que, nesta condição a conversão de CO_2 foi baixa (Figura 33). A prevalência da reação de deslocamento de água para baixas razões de H_2/CO já foi discutida anteriormente na seção 6.2.7. Este aspecto da baixa quantidade de CO formado na razão de $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1/2$ pode ser compreendido, também, pela baixa quantidade água formada no equilíbrio nesta condição (Figura 36). Quanto menor a razão molar inicial de H_2/CO_2 , menor é a fração molar de H_2O .

Pode-se verificar que a maior fração molar de CO foi obtida na temperatura de 1073 K com composição inicial de $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1/1$ (Figura 35b). Também foi observado que as maiores frações molares de monóxido de carbono no equilíbrio são obtidas na pressão de 1 bar. Porém, a redução da pressão resulta em um maior volume do sistema. E, a reação em escala industrial, com um sistema mais compacto, é viável em pressões mais elevadas. No entanto, para a razão de $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1/1$, nas temperaturas acima de 1050 K a influência da pressão é desprezível.

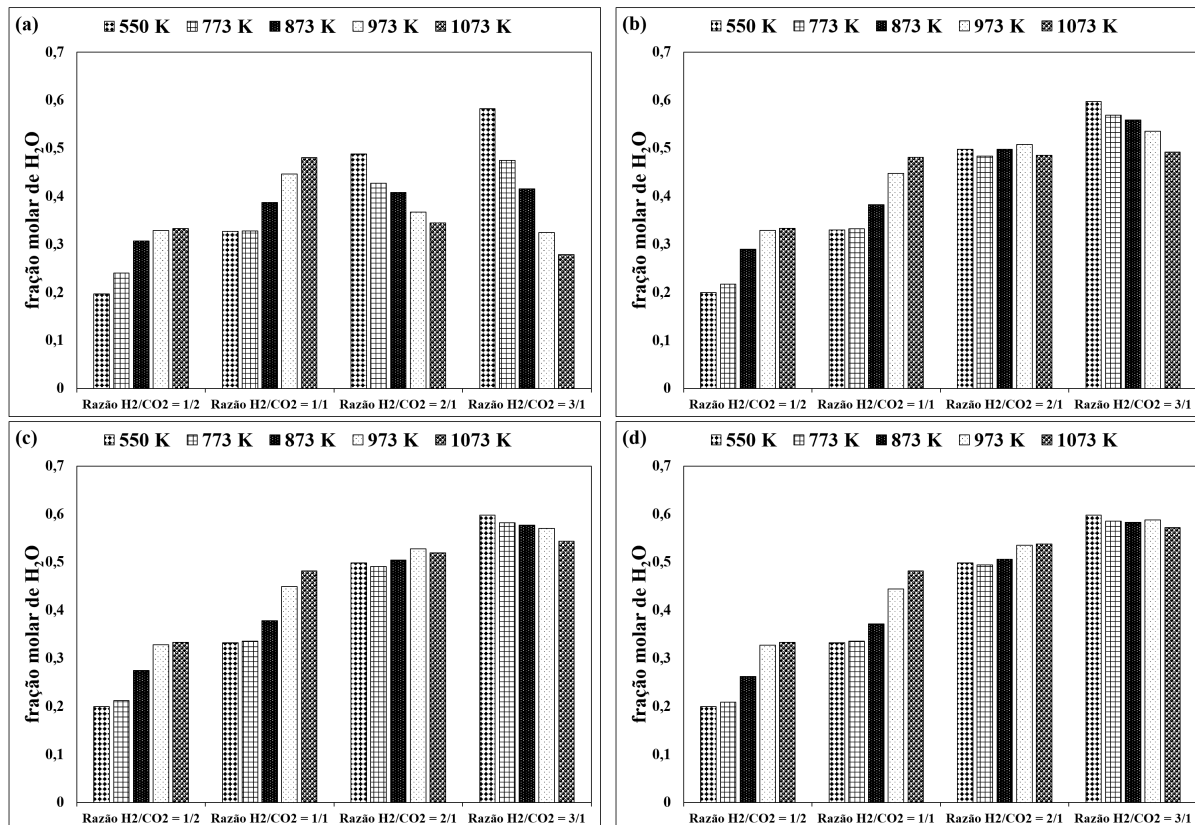
Figura 35 – Efeito da temperatura e pressão na formação de CO no equilíbrio termodinâmico para diferentes razões molares iniciais: (a) $H_2/CO_2 = 1/2$; (b) $H_2/CO_2 = 1/1$; (c) $H_2/CO_2 = 2/1$; (d) $H_2/CO_2 = 3/1$



A fração molar de H_2O no equilíbrio está associada tanto com a reação de formação de metano, quanto com a RWGS. A Figura 36 apresenta o efeito da temperatura e da razão molar inicial de H_2/CO_2 na formação de água, no equilíbrio, para diferentes pressões. Notou-se, em geral, que quanto maior a razão molar de H_2/CO_2 , maior é a fração molar de H_2O . Isso ocorre, porque altas razões de H_2/CO_2 (2/1 e 3/1) provocam a formação de maiores quantidades de metano, e conseqüentemente, forma-se mais água. Porém nessas razões de H_2/CO_2 , o aumento da temperatura (principalmente em baixas pressões) desfavoreceu a formação de água. Pois as altas taxas de H_2/CO_2 reduzem formação de monóxido de carbono e água (RWGS), e o aumento de temperatura também prejudica a reação de metanação, diminuindo a fração molar de H_2O como um todo.

Portanto, as maiores frações de água no equilíbrio são obtidas em altas razões molares e baixas temperaturas, nas quais ocorrem tanto a reação de RWGS, quanto a metanação. De forma inversa, em baixas razões de H_2/CO_2 (1/2 e 1/1), o aumento da temperatura provocou o favorecimento da formação de H_2O . Pois nessas razões molares de H_2/CO_2 há menor formação de metano, prevalecendo a reação RWGS. Desse modo, quanto maior a temperatura, maior é a conversão de CO_2 , e maior é a fração de H_2O .

Figura 36 – Efeito da temperatura e da razão de H_2/CO_2 na formação de H_2O no equilíbrio termodinâmico para diferentes pressões: (a) 1 bar; (b) 20 bar; (c) 50 bar; (d) 100 bar

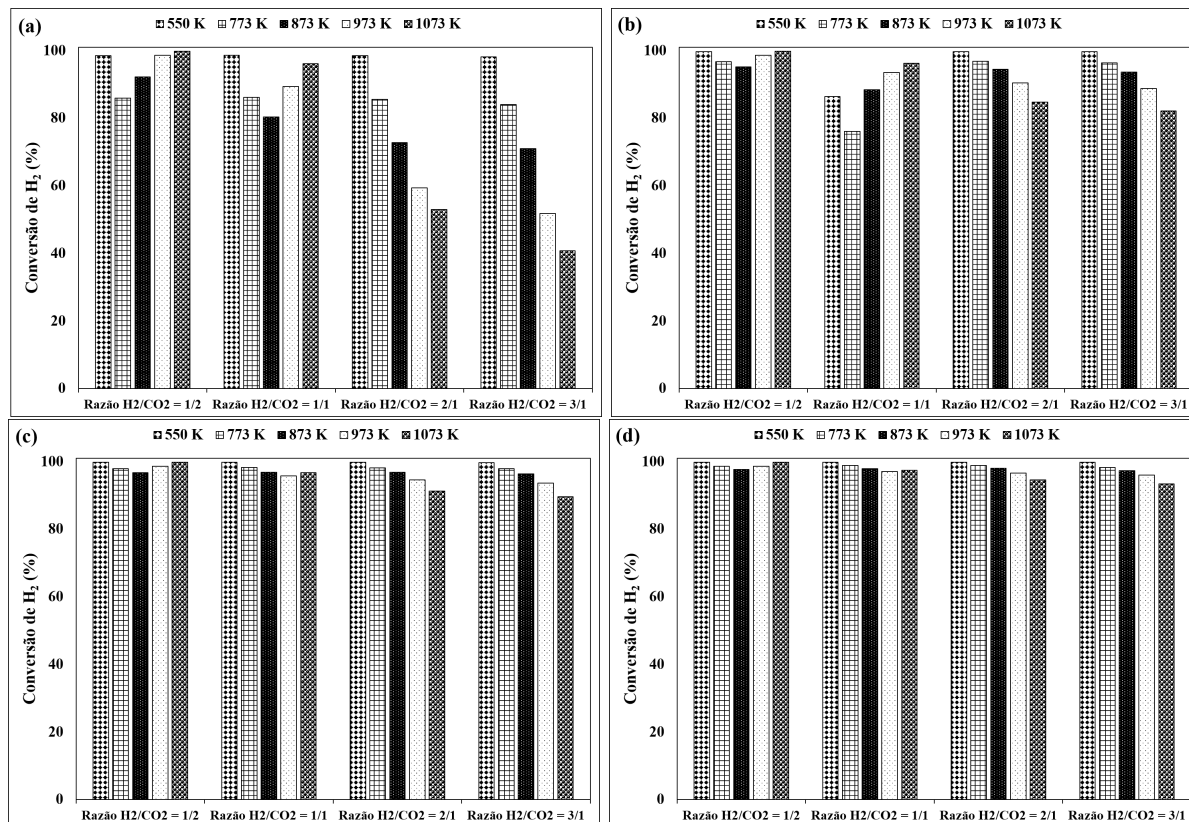


O aumento da pressão não influenciou as razões molares de H_2/CO_2 iguais a 1/2 e 1/1. Porém, para as razões de H_2/CO_2 iguais a 2/1 e 3/1, quanto maior a pressão, menor é a influência da temperatura na formação de água. Esta mudança no comportamento da formação de H_2O em função da temperatura, devido ao aumento da pressão, ocorreu porque a elevação da pressão, assim como altas razões de H_2/CO_2 , favorece a formação de CH_4 , e conseqüentemente, há também maiores frações molares de água.

A conversão de hidrogênio em função da temperatura, da razão molar de H_2/CO_2 e da pressão é apresentada na Figura 37. Como pode ser visto, a conversão de H_2 não segue o mesmo perfil que a conversão de dióxido de carbono. Isso porque, a proporção estequiométrica de hidrogênio consumido nas reações que ocorrem no sistema são diferentes. Na razão molar inicial de $H_2/CO_2 = 1/2$ (com menores quantidades de H_2), o aumento da temperatura diminuiu a conversão de H_2 até 773 K ou 873 K (dependendo da pressão), após isso, houve um aumento na conversão de H_2 . Esse mesmo comportamento da conversão em função da temperatura pôde ser observado para a razão de $H_2/CO_2 = 1/1$ nas pressões de 1 e 20 bar.

Quando as razões de H_2/CO_2 são altas (2/1 e 3/1), o aumento da temperatura

Figura 37 – Efeito da temperatura e da razão de H_2/CO_2 na conversão de H_2 no equilíbrio termodinâmico para diferentes pressões: (a) 1 bar; (b) 20 bar; (c) 50 bar; (d) 100 bar



reduziu a conversão de H_2 . Este efeito é semelhante ao descrito por [Torrente-Murciano et al. \(2014\)](#). Para todas as condições de temperaturas e composições iniciais analisadas, o aumento da pressão favoreceu a conversão de hidrogênio.

Em baixas razões molares iniciais de H_2/CO_2 e baixas temperaturas, o hidrogênio é consumido nas reações de RWGS e de metanação. No entanto, o aumento de temperatura, diminui a formação de metano, e aumenta aos poucos a conversão de CO_2 , reduzindo o consumo de hidrogênio. Acima de 773 K ou 873 K (dependendo da pressão e da razão de H_2/CO_2) o aumento de temperatura favorece totalmente a reação reversa de deslocamento de água, aumentando novamente a conversão de H_2 , mesmo com a inibição da reação de metanação.

O aumento da razão de H_2/CO_2 , favorece a formação de metano (Figura 34). Em consequência, há um aumento na conversão de hidrogênio. Pois, estequiometricamente, a reação de formação de metano consome três vezes mais hidrogênio que a reação reversa de deslocamento de água. Nesse caso, como há uma maior conversão de hidrogênio devido à alta formação de metano, o aumento da temperatura reduz a conversão de H_2 . Porém, como pode ser visto nas Figuras 34 e 37, o aumento da pressão favorece a formação de

metano, resultado em maiores conversões de H_2 .

Com base nos resultados obtidos nesta seção, foi possível determinar a melhor condição de operação, com a máxima conversão de dióxido de carbono, obtendo a maior quantidade de monóxido de carbono e a menor fração de metano. Esta condição foi obtida na razão de $H_2/CO_2 = 1/1$ e para temperaturas acima de 1050 K, para todas as pressões analisadas.

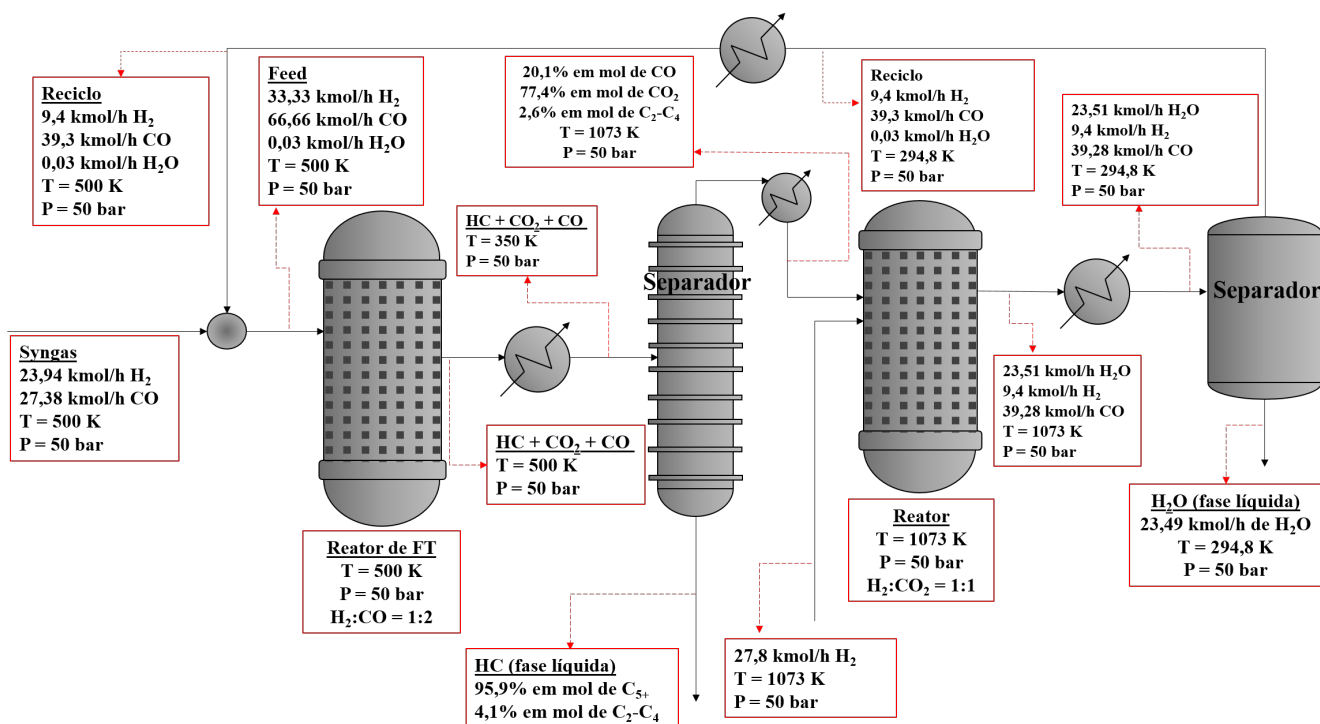
7.3 Processo geral da síntese de Fischer-Tropsch e conversão de dióxido de carbono

A partir das análises termodinâmicas realizadas neste trabalho, é possível apresentar um processo para produção de combustíveis, de maneira simplificada, através da síntese de Fischer-Tropsch, reduzindo a emissão de CO_2 . Este processo é uma proposta para que todo dióxido de carbono gerado na SFT seja convertido em monóxido de carbono, e aproveitado como reagente na síntese de Fischer-Tropsch. Foi utilizado apenas análises termodinâmicas para determinar as condições de operação. A Figura 38 apresenta um fluxograma deste processo. O balanço de massa e de energia foram realizados no *software* Aspen Plus. Para a simulação, foram utilizados reatores de Gibbs, separadores *flash* e trocadores de calor, empregando o modelo termodinâmico de SRK.

O sistema todo está a pressão constante, sendo que há variações apenas na temperatura do processo para que ocorra as reações e separação dos componentes. O sistema tem como finalidade recuperar o dióxido de carbono gerado na SFT através da condensação dos produtos, utilizando somente separação das fases líquida e vapor. Deste modo, não é necessário outros processos para separação de CO_2 , como por exemplo a adsorção. A tabela com o balanço material e de energia para todo o processo é apresentada no Apêndice C.

O gás de síntese (*syngas*) entra no processo (na temperatura de 500 K e pressão de 50 bar) e se mistura com uma corrente de reciclo, contendo hidrogênio, monóxido de carbono e pequenas quantidades de água; nas mesmas condições de temperatura e pressão. A corrente de mistura (*Feed*), contendo majoritariamente gás de síntese na razão molar de $H_2/CO_2 = 1/2$, é adicionada ao reator de FT. A reação ocorre em um reator isotérmico e pressão constante. Como a reação de FT é exotérmica, a energia liberada na reação, nestas condições de temperatura e pressão, foi de -1681,2 kW. Em 500 K e 50 bar é possível maximizar a formação de hidrocarbonetos de cadeias longas (C_{5+}). Termodinamicamente, as maiores frações de C_{5+} foram obtidas em 350 K e 200 bar, porém, de um ponto de vista cinético, nestas condições a reação é lenta.

Após a reação, os produtos são direcionados a um trocador de calor, reduzindo a temperatura da corrente de 550 para 350 K. Assim, os hidrocarbonetos são condensados e

Figura 38 – Fluxograma do processo de conversão de CO₂ em CO para a SFT

removidos em um separador de fases, enquanto que os compostos na fase gasosa (contendo principalmente CO₂) saem pelo topo do separador. A mistura de hidrocarbonetos na fase líquida é constituída por 95,9% em mol de C₅+. A corrente de topo do separador é conduzida para um segundo trocador de calor, sendo aquecida até 1073 K; e novamente direcionada para um segundo reator. Este segundo reator também é alimentado com hidrogênio a 1073 K e 50 bar, na mesma proporção molar de CO₂ (H₂/CO₂ = 1/1).

No segundo reator, ocorre a reação reversa de deslocamento de água, convertendo o dióxido de carbono em CO. Após a reação, uma corrente contendo CO, H₂O e H₂ é resfriada até 294,8 K em trocador de calor. De modo que 99,9% de água foi condensada e removida em um separador de fases. Por último, a corrente de topo é reaquecida em um trocador de calor, e depois conduzida para entrada do reator de Fischer-Tropsch.

8 CONCLUSÕES

O modelo termodinâmico adotado neste trabalho, por meio da minimização da energia de Gibbs, utilizando equações de estado para o cálculo da fugacidade, como programação não-linear é capaz de prever o equilíbrio químico e de fases de forma robusta e com baixo esforço computacional.

A análise termodinâmica deste processo revela que os produtos de FT, no equilíbrio químico, não seguem o modelo de distribuição, para as razões molares iniciais de H_2/CO iguais ou maiores que 1/1. As razões molares iniciais com maiores quantidades de monóxido de carbono (i.e., $H_2/CO = 1/2$) apresentam uma distribuição dos produtos de maneira mais condizente com os encontrados experimentalmente, com valores de α similares. No entanto, há uma grande formação de dióxido de carbono. Esta característica da distribuição dos produtos (para a razões de H_2/CO entre 1/2 e 1/1, com alta formação de CO_2) revela que o equilíbrio termodinâmico da SFT é concordante com processos industriais existentes, que utilizam o catalisador a base de ferro.

No equilíbrio termodinâmico, com altas taxas de H_2/CO , a probabilidade de crescimento de cadeia é baixa, formando-se principalmente hidrocarbonetos de cadeias curtas. Esta discrepância entre os resultados do equilíbrio termodinâmico e os dados experimentais ocorrem pois no mínimo global (condição de equilíbrio) a formação de HC de cadeias curtas é preferencial. O processo industrial de FT não está no equilíbrio, e apenas algumas reações se encontram em equilíbrio, como por exemplo, a reação de deslocamento de água.

A seletividade dos produtos está associada a um aspecto cinético, devido ao tipo de catalisador e aos mecanismos de reação. Mas a distribuição dos produtos, a partir de uma análise termodinâmica permite entender melhor a influência dos parâmetros do processo, como temperatura e pressão do sistema. O aumento da temperatura favorece a formação de hidrocarbonetos de cadeias curtas, enquanto que reduz a formação de C_{5+} . Altas pressões, por sua vez, proporcionam uma maior formação de hidrocarbonetos de cadeias longas, e reduzem a formação de C_2-C_4 . A fração de C_{5+} corresponde aos combustíveis líquidos (gasolina e diesel). A partir da análise termodinâmica, a maior fração de C_{5+} foi obtida na temperatura de 350 K e pressão de 200 bar. Porém, cineticamente, nestas condições a reação de FT não é favorável devido às baixas taxas de reações.

A temperatura e a pressão do sistema também interferem no equilíbrio de fases. Em altas temperaturas há ocorrência apenas de fase gasosa. Enquanto que baixas temperaturas e altas pressões favorecem a formação de fase líquida. A formação de hidrocarbonetos de cadeias longas está correlacionada com a formação de fase líquida. Quanto maior a fração

molar de C_{5+} , maior é o percentual de fase líquida orgânica.

A adição de CO_2 como reagente, na composição inicial não influenciou, significativamente, a formação de CO_2 no equilíbrio. Além disso, diminui a probabilidade de crescimento de cadeia (α). Na conversão de dióxido de carbono em CO , através da RWGS, quanto maior a temperatura, maior a conversão de CO_2 , sendo que a melhor fração molar de CO foi obtida na razão de H_2/CO_2 igual a 1/1. A reação de formação de metano está diretamente associada com a reação reversa de deslocamento de água. A baixas temperaturas, há uma maior seletividade de metano. Contudo, a altas temperaturas, há uma redução na formação de metano, aumentando a fração molar de monóxido de carbono no sistema.

Em geral, a análise termodinâmica do equilíbrio químico e de fases da síntese de Fischer-Tropsch, usando a minimização da energia de Gibbs permite compreender melhor o comportamento dos produtos e fases formadas no equilíbrio. Além disso, este trabalho pode contribuir para desenvolvimento de um processo de FT, reduzindo a emissão de dióxido de carbono. O processo possibilita que o CO_2 seja retirado da mistura de hidrocarbonetos apenas por separação de fases, e convertido em monóxido de carbono através da RWGS, sendo este último reciclado no reator de FT.

Sugestão para trabalhos futuros

- Implementar a equação de estado CPA (*Cubic-Plus-Association*) na modelagem da minimização da energia de Gibbs;
- Desenvolver uma superestrutura, integrando os diferentes processos de obtenção de gás de síntese a partir de biomassa, o processo de Fischer-Tropsch e o processo de recuperação de CO_2 ; através de programação não linear mista e inteira. De modo que seja realizada uma análise técnico-econômica do processo, considerando como alternativa a cogeração de energia através de um *Integrated Gasification Combined Cycle* (IGCC);
- Desenvolver um modelo matemático considerando a abordagem termodinâmica e cinética para a síntese de Fischer-Tropsch;
- Utilizar a maximização da entropia para estudar a SFT e a hidrogenação de CO_2 em condições adiabáticas.

REFERÊNCIAS

- AASBERG-PETERSEN, K. et al. Synthesis gas production for FT synthesis. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Lyngby e Sasolburg: Elsevier B.V., 2004. v. 152, cap. 4, p. 258–405.
- ABADIE, J. Generalization of the Wolfe reduced gradient method to the case of nonlinear constraints. *Optimization*, p. 37–47, 1969.
- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, v. 21, n. 1, p. 116–128, 1975.
- ADESINA, A. A. Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: Travails and triumphs. *Applied Catalysis A: General*, v. 138, n. 2, p. 345–367, 1996.
- AIL, S. S.; DASAPPA, S. Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis - Technology review and current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 58, p. 267–286, 2016.
- ANDREI, N. *Nonlinear Optimization Applications Using the GAMS Technology*. New York: Springer, 2013. v. 81. 356 p.
- ARAI, Y.; SAKO, T.; TAKEBAYASHI, Y. *Supercritical Fluids Molecular Interactions, Physical Properties and New Applications*. 1. ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 2002.
- AVAMI, A.; SABOOHI, Y. A simultaneous method for phase identification and equilibrium calculations in reactive mixtures. *Chemical Engineering Research and Design*, Institution of Chemical Engineers, v. 89, n. 10, p. 1901–1908, 2011.
- AZIZI, H. R. et al. Fischer-Tropsch synthesis: Studies effect of reduction variables on the performance of Fe-Ni-Co catalyst. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Elsevier B.V., v. 18, p. 484–491, 2014.
- BARROS JUNIOR, A. F. *Modelagem e simulação da síntese Fischer-Tropsch em reator tubular de leito fixo com catalisador de ferro*. 116 p. Tese (Mestrado) — Universidade Federal do Ceará, 2013.
- BASU, S. Design-Development of Fischer-Tropsch Synthesis Reactor & Catalysts and their Interrelationship. *Bulletin of the Catalysis Society of India*, v. 6, p. 1–21, 2007.
- BAZARAA, M. S.; SHERALI, H. D.; SHETTY, C. M. *Nonlinear Programming: Theory and Algorithms*. 3. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2006. 872 p.
- BERGE, P. van; EVERSON, R. Cobalt as an alternative Fischer-Tropsch catalyst to iron for the production of middle distillates. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 107, n. 15, p. 207–212, 1997.
- BIEGLER, L.; GROSSMANN, I.; WESTERBERG, A. *Systematic methods for chemical process design*. Old Tappan: Prentice Hall, 1997.

- BIEGLER, L. T. *Nonlinear Programming: Concepts, Algorithms, and Applications to Chemical Processes*. Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics and Mathematical Optimization Society, 2010. 416 p.
- BROOKE, A. et al. *GAMS A User Guide*. Washington: GAMS Development Corporation, 1998. 262 p.
- BRUNNER, G. *Gas extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes*. Berlin, Heidelberg: Steinkopff, 1994.
- CALDWELL, L.; Van VUUREN, D. S. On the formation and composition of the liquid phase in Fischer-Tropsch reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 1, p. 89–96, 1986.
- CASTIER, M.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Calculation of simultaneous chemical and phase equilibria in nonideal systems. *Chemical Engineering Science*, v. 44, n. 2, p. 237–248, 1989.
- CLAEYS, M.; STEEN, E. V. Basic studies. In: *Stud. Surf. Sci. Catal.* Rondebosch: Elsevier B.V., 2004. v. 152, cap. 8, p. 601–680.
- DANCUART, L. P.; HAAN, R. de; KLERK, A. de. Processing of primary Fischer-Tropsch products. In: *Fischer-Tropsch Technology*. Sasolburg: Elsevier B.V., 2004. v. 152, cap. 6, p. 482–532.
- DAS, T. K. et al. Fischer-Tropsch synthesis: Characterization and catalytic properties of rhenium promoted cobalt alumina catalysts. *Fuel*, v. 82, n. 7, p. 805–815, 2003.
- DEREVICH, I. V. et al. Thermodynamics of wax formation in the fischer-tropsch synthesis products. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, v. 47, n. 3, p. 191–200, 2013.
- DOWLING, A. W. *An Equation-based Framework for Large-Scale Flowsheet Optimization and Applications for Oxycombustion Power System Design*. 227 p. Tese (Doutorado) — Carnegie Mellon University, 2015.
- DOWLING, A. W. et al. Optimization of sub-ambient separation systems with embedded cubic equation of state thermodynamic models and complementarity constraints. *Computers and Chemical Engineering*, Elsevier Ltd, v. 81, p. 323–343, 2015.
- DOWLING, A. W.; BIEGLER, L. T. A framework for efficient large scale equation-oriented flowsheet optimization. *Computers and Chemical Engineering*, Elsevier Ltd, v. 72, p. 3–20, 2015.
- DRUD, A. CONOPT: A GRG code for large sparse dynamic nonlinear optimization problems. *Mathematical Programming*, v. 31, n. 2, p. 153–191, 1985.
- DRY, M.; STEYNBERG, A. Commercial FT Process Applications. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Rondebosch: Elsevier B.V., 2004. v. 152, cap. 5, p. 406–481.
- DRY, M. E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. *Applied Catalysis A: General*, v. 138, n. 2, p. 319–344, 1996.

- DRY, M. E. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. *Catalysis Today*, v. 71, n. 3-4, p. 227-241, 2002.
- DRY, M. E. Chemical Concepts Used for Engineering Purposes. In: *Fischer-Tropsch Technology*. Rondebosch: Elsevier B.V., 2004. v. 152, n. 3, cap. 3, p. 196-257.
- DRY, M. E. FT catalysts. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Rondebosch: Elsevier B.V., 2004. v. 152, cap. 7, p. 533-600.
- EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D.; LASDON, L. *Optimization of chemical process*. 2. ed. New York: McGraw-Hil, 2001. 672 p.
- Empresa de Pesquisa Energética, B. *Balanco Energético nacional 2016: Ano base 2015*. Rio de Janeiro, 2016. 292 p. Disponível em: <www.epe.gov.br>.
- ESPINOZA, R. et al. Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective. *Applied Catalysis A: General*, v. 186, n. 1-2, p. 13-26, 1999.
- EVERSON, R. C.; WOODBURN, E. T.; KIRK, A. R. M. Fischer-Tropsch reaction studies with supported ruthenium catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 53, p. 186-197, 1978.
- FARIAS, F. E. M. et al. Effect of operating conditions on Fischer-Tropsch liquid products. *Latin American Applied Research*, v. 37, n. 4, p. 283-287, 2007.
- FLOUDAS, C. A. *Nonlinear and Mixed-Integer Optimization*. New Jersey: Oxford University Press, 1995. 480 p.
- FONTENELLE, A. B.; FERNANDES, F. A. N. Comprehensive Polymerization Model for Fischer-Tropsch Synthesis. *Chemical Engineering and Technology*, v. 34, n. 6, p. 963-971, 2011.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, n. 6, p. 1086-1099, 1975.
- FREITAS, A. C. D.; GUIRARDELLO, R. Comparison of several glycerol reforming methods for hydrogen and syngas production using Gibbs energy minimization. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier Ltd, v. 39, n. 31, p. 17969-17984, 2014.
- FREITAS, A. C. D.; GUIRARDELLO, R. Thermodynamic characterization of hydrocarbon synthesis from syngas using Fischer-Tropsch type reaction. *Chemical Engineering Transactions*, v. 43, p. 1831-1836, 2015.
- FREITAS, A. C. D.; GUIRARDELLO, R. Use of CO₂ as a co-reactant to promote syngas production in supercritical water gasification of sugarcane bagasse. *Journal of CO₂ Utilization*, Elsevier Ltd., v. 9, p. 66-73, 2015.
- FREITAS, A. C. D.; GUIRARDELLO, R. Predictive Thermodynamic Modelling of Liquid-Liquid-Vapor- Fluid (LLVF) Equilibrium in Synthetic Hydrocarbon Synthesis from Syngas. *Chemical Engineering Transactions*, v. 50, n. 3, p. 313-318, 2016.
- FREITAS, A. C. D. de. *Análise termodinâmica da transformação de biomassa em combustíveis utilizando técnicas de otimização global*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 2015.

- GAO, J. et al. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances*, v. 2, n. 6, p. 2358, 2012.
- GREEN, D. W.; PERRY, R. H. *Perry's chemical engineers' handbook*. 8. ed. New York: McGraw-Hill, 2007. 2704 p.
- GUETTEL, R.; KUNZ, U.; TUREK, T. Reactors for Fischer-Tropsch synthesis. *Chemical Engineering and Technology*, v. 31, n. 5, p. 746–754, 2008.
- HALLAC, B. B. et al. An optimized simulation model for iron-based Fischer-Tropsch catalyst design: Transfer limitations as functions of operating and design conditions. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier B.V., v. 263, p. 268–279, 2015.
- HASSANKIADEH, M. N.; KHAJEHFARD, A.; GOLMOHAMMADI, M. Kinetic and Product Distribution Modeling of Fischer-Tropsch Synthesis in a Fluidized Bed Reactor. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, v. 3, n. 6, p. 400–403, 2012.
- HU, J.; YU, F.; LU, Y. Application of Fischer-Tropsch Synthesis in Biomass to Liquid Conversion. *Catalysts*, v. 2, n. 4, p. 303–326, 2012.
- IGLESIA, E. *Bimetallic Synergy in Cobalt Ruthenium Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts*. 1993. 345–368 p.
- IGLESIA, E.; SOLED, S. L.; FIATO, R. A. Fischer-Tropsch synthesis on cobalt and ruthenium. Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity. *Journal of Catalysis*, v. 137, n. 1, p. 212–224, 1992.
- IM-ORB, K.; SIMASATITKUL, L.; ARPORNWICHANOP, A. Techno-economic analysis of the biomass gasification and Fischer-Tropsch integrated process with off-gas recirculation. *Energy*, Elsevier Ltd, v. 94, p. 483–496, 2016.
- INDERWILDI, O. R.; JENKINS, S. J.; KING, D. A. Fischer-Tropsch mechanism revisited: Alternative pathways for the production of higher hydrocarbons from synthesis gas. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 5, p. 1305–1307, 2008.
- JAGER, B. et al. Experience with a new type of reactor for Fischer-Tropsch Synthesis. *Catalysis Letters*, v. 7, p. 293–301, 1990.
- JAGER, B.; ESPINOZA, R. Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today*, v. 23, n. 1, p. 17–28, 1995.
- JAHN, J. *Introduction to the Theory of Nonlinear Optimization*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. 292 p.
- JAUBERT, J. N.; AVAULLEE, L.; SOUVAY, J. F. A crude oil data bank containing more than 5000 PVT and gas injection data. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 34, n. 1-4, p. 65–107, 2002.
- KAMATH, R. S.; BIEGLER, L. T.; GROSSMANN, I. E. An equation-oriented approach for handling thermodynamics based on cubic equation of state in process optimization. *Computers and Chemical Engineering*, Elsevier Ltd, v. 34, n. 12, p. 2085–2096, 2010.

- KARIMI, Z.; RAHMANI, M.; MOQADAM, M. A study on vapour-liquid equilibria in Fischer-Tropsch synthesis. *Procedia Engineering*, v. 42, n. August, p. 25–33, 2012.
- KING, D. L. A Fischer-Tropsch study of supported ruthenium catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 51, n. 3, p. 386–397, 1978.
- KLERK, A. de. *Fischer-Tropsch Refining*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. 642 p.
- KÖLBEL, H.; RALEK, M. The Fischer-Tropsch Synthesis in the Liquid Phase. *Catalysis Reviews*, v. 21, n. 2, p. 225–274, jan 1980.
- KORETSKY, M. D. *Engineering and Chemical Thermodynamics*. 2. ed. Hoboken: Wiley, 2012. 704 p.
- KUMAR, A.; JONES, D. D.; HANNA, M. A. Thermochemical biomass gasification: A review of the current status of the technology. *Energies*, v. 2, n. 3, p. 556–581, 2009.
- LAAN, G. P. V. D.; BEENACKERS, A. A. C. M. Hydrocarbon Selectivity Model for the Gas - Solid Fischer - Tropsch Synthesis on Precipitated Iron Catalysts. p. 1277–1290, 1999.
- LAAN, G. P. V. D.; BEENACKERS, A. A. C. M. Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review. *Catalysis Reviews*, v. 41, n. 3-4, p. 255–318, jan 1999.
- LASDON, L. S.; WARREN, A. D. Generalized Reduced Gradient Software for Linearly and Nonlinearly Constrained Problems. *Design and Implementation of Optimization Software*, p. 363–397, 1978.
- LI, S. et al. Promoted Iron-Based Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis: Design, Synthesis, Site Densities, and Catalytic Properties. *Journal of Catalysis*, v. 206, n. 2, p. 202–217, 2002.
- LI, Y. *Fast and Robust Phase Behavior Modeling for Compositional Reservoir Simulation*. 2011 p. Tese (Doutorado) — University of Texas, 2007.
- LI, Y.-K.; NGHIEM, L. X. Phase Equilibria of Oil, Gas and Water/Brine Mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 64, n. 3, p. 486–496, 1986.
- LOX, E. S.; FROMENT, G. F. Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction on a Precipitated Promoted Iron Catalyst. 2. Kinetic Modeling. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 32, n. 1, p. 71–82, 1993.
- LUENBERGER, D. G.; YE, Y. *Linear and nonlinear programming*. 4. ed. New York: Springer Science, 2008. 555 p.
- LUQUE, R. et al. Design and development of catalysts for Biomass-To-Liquid-Fischer-Tropsch (BTL-FT) processes for biofuels production. *Energy Environ. Sci.*, v. 5, n. 1, p. 5186–5202, 2012.
- MADON, R.; ENRIQUE, I. *Hydrogen and CO Intrapellet Diffusion Effects in Ruthenium-Catalyzed Hydrocarbon Synthesis*. 1994. 428–437 p.

- MASUKU, C. M. *Interaction between Reaction and Phase Equilibria in the Fischer–Tropsch Reaction*. 214 p. Tese (Doutorado) — University of the Witwatersrand, 2011.
- MASUKU, C. M. et al. A vapor-liquid equilibrium thermodynamic model for a Fischer-Tropsch reactor. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 314, p. 38–45, 2012. ISSN 03783812. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2011.10.020>>.
- MICHELSSEN, M. L. The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria*, v. 9, n. 1, p. 1–19, 1982.
- MICHELSSEN, M. L. The isothermal flash problem. Part II. Stability. *Fluid Phase Equilibria*, v. 9, n. 1, p. 21–40, dec 1982.
- MICHELSSEN, M. L. Calculation of multiphase equilibrium. *Computers and Chemical Engineering*, v. 18, n. 7, p. 545–550, 1994.
- MOGALICHERLA, A. K.; ELMALIK, E. E.; ELBASHIR, N. O. Enhancement in the intraparticle diffusion in the supercritical phase fischer-tropsch synthesis. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Elsevier B.V., v. 62, p. 59–68, 2012.
- NGANTSOUE-HOC, W. et al. Fischer-Tropsch synthesis: Activity and selectivity for Group I alkali promoted iron-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 236, n. 1-2, p. 77–89, 2002.
- NICHITA, D. V.; BROSETA, D.; HEMPTINNE, J. C. de. Multiphase equilibrium calculation using reduced variables. *Fluid Phase Equilibria*, v. 246, n. 1-2, p. 15–27, 2006.
- NIST (National Institute of Standards and Technology). *NIST Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook*. 2017. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>.
- NOCEDAL, J.; WRIGHT, S. J. *Numerical Optimization*. 2. ed. New York: Springer, 2006. 664 p.
- NORVAL, G. W. Notes on the issues of equilibrium in the Fischer-Tropsch synthesis. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 86, n. 6, p. 1062–1069, 2008.
- NORVAL, G. W.; PHILLIPS, M. J. Application of equilibrium analysis to a Fischer-Tropsch product. *Journal of Catalysis*, v. 126, n. 1, p. 87–91, 1990.
- O’CONNELL, J. P.; HAILE, J. M. *Thermodynamics Fundamentals for Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- OJEDA, M. et al. CO activation pathways and the mechanism of Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis*, Elsevier Inc., v. 272, n. 2, p. 287–297, 2010.
- Organization of the Petroleum Exporting Countries. *Average annual OPEC crude oil price from 1960 to 2018*. 2018. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/262858/change-in-ope-crude-oil-prices-since-1960/>>.
- OUKACI, R.; SINGLETON, A. H.; GOODWIN, J. G. Comparison of patented Co F–T catalysts using fixed-bed and slurry bubble column reactors. *Applied Catalysis A: General*, v. 186, n. 1-2, p. 129–144, 1999.

- OVERETT, M. J.; HILL, R. O.; MOSS, J. R. Organometallic chemistry and surface science: Mechanistic models for the Fischer-Tropsch synthesis. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 206-207, p. 581–605, 2000.
- PATTERSON, P. M.; DAS, T. K.; DAVIS, B. H. Carbon monoxide hydrogenation over molybdenum and tungsten carbides. *Applied Catalysis A: General*, v. 251, n. 2, p. 449–455, 2003.
- PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2000. 768 p.
- POST, M. F. M. et al. Diffusion limitations in Fischer-Tropsch catalysts. *AIChE Journal*, v. 35, n. 7, p. 1107–1114, 1989.
- POUR, A. N. et al. Fischer-Tropsch synthesis by nano-structured iron catalyst. *Journal of Natural Gas Chemistry, CAS/DICP*, v. 19, n. 3, p. 284–292, 2010.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. [S.l.]: Pearson Education, 1998.
- RAHIMPOUR, M. R.; ELEKAEI, H. A comparative study of combination of Fischer-Tropsch synthesis reactors with hydrogen-permselective membrane in GTL technology. *Fuel Processing Technology*, Elsevier B.V., v. 90, n. 6, p. 747–761, 2009.
- RAHIMPOUR, M. R.; ELEKAEI, H. Optimization of a novel combination of fixed and fluidized-bed hydrogen-permselective membrane reactors for Fischer-Tropsch synthesis in GTL technology. *Chemical Engineering Journal*, v. 152, n. 2-3, p. 543–555, 2009.
- RAJE, A.; INGA, J.; DAVIS, B. Fischer Tropsch synthesis: process considerations based on performance of iron based catalyst. *Fuel*, v. 76, n. 3, p. 273 – 280, 1997.
- RAO, S. S. *Engineering Optimization: Theory and Practice*. 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. 829 p.
- RENON, H.; PRUASNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamics excess functions for liquids mixtures. *AIChE J.*, v. 14, n. 1, p. 116–128, 1968.
- ROSENTHAL, R. E. *GAMS — A User's Guide*. Washington, 2016. 571 p.
- ROSSI, C. C. R. S. et al. Simultaneous calculation of chemical and phase equilibria using convexity analysis. *Computers and Chemical Engineering*, v. 35, n. 7, p. 1226–1237, 2011.
- ROSSI, C. C. R. S.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. Gibbs free energy minimization for the calculation of chemical and phase equilibrium using linear programming. *Fluid Phase Equilibria*, v. 278, n. 1-2, p. 117–128, 2009.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R. New aspects of syngas production and use. *Catalysis Today*, v. 63, n. 2-4, p. 159–164, 2000.
- SABET, N.; GAHROOEI, H. R. E. A new robust stability algorithm for three phase flash calculations in presence of water. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Elsevier B.V., v. 35, n. September, p. 382–391, 2016.

- SAEIDI, S.; AMIN, N. A. S.; RAHIMPOUR, M. R. Hydrogenation of CO₂ to value-added products - A review and potential future developments. *Journal of CO₂ Utilization*, Elsevier Ltd., v. 5, p. 66–81, 2014.
- SANDLER, S. I. *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*. 4. ed. New York: Wiley, 2006. 960 p.
- SCHULZ, H. Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v. 186, n. 1-2, p. 3–12, 1999.
- SHABBAR, S.; JANAJREH, I. Thermodynamic equilibrium analysis of coal gasification using Gibbs energy minimization method. *Energy Conversion and Management*, Elsevier Ltd, v. 65, p. 755–763, 2013.
- SIE, S.; KRISHNA, R. Fundamentals and selection of advanced Fischer–Tropsch reactors. *Applied Catalysis A: General*, v. 186, n. 1-2, p. 55–70, 1999.
- SILVA, C. C. G. *Aplicação de métodos de otimização para o cálculo do equilíbrio químico e de fases combinados para processos com gás de síntese*. 150 p. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 2008.
- SMITH, J. M.; NESS, H. C. V.; ABBOTT, M. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 6. ed. New York: McGraw-Hill Science, 2001. 816 p.
- SMITH, R. *Chemical Process Design and Integration*. Chichester: Wiley, 2005. 1982 p.
- SMITH, W. R.; MISEN, R. W. *Chemical Reaction Equilibrium Analysis: theory and algorithms*. New York: Wiley New York, 1982. 364 p.
- SNIDER, J. et al. Set based framework for Gibbs energy minimization. *Calphad*, Elsevier, v. 48, p. 18–26, 2015.
- SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972. ISSN 00092509.
- SONG, H.-S. et al. Operating strategies for Fischer-Tropsch reactors: A model-directed study. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 2, p. 308–317, 2004.
- SPATH, P. L.; DAYTON, D. C. *Preliminary Screening – Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas*. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2003. 1 – 160 p.
- STENGER, H. G.; ASKONAS, C. F. Thermodynamic product distributions for the Fischer-Tropsch synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 25, n. 3, p. 410–413, 1986.
- STEYNBERG, A. et al. Fischer-Tropsch Reactors. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Rondebosch: Elsevier B.V., 2004. v. 152, cap. 2, p. 64–195.
- STEYNBERG, A. et al. High temperature Fischer–Tropsch synthesis in commercial practice. *Applied Catalysis A: General*, v. 186, n. 1-2, p. 41–54, 1999.
- STEYNBERG, A. P. Introduction to Fischer-Tropsch Technology. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Sasolburg: Elsevier B.V., 2004. v. 152, cap. 1, p. 1–63.

- STRANGES, A. N. A history of the fischer-tropsch synthesis in Germany 1926-45. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 163, p. 1-27, 2007.
- SUBIRANAS, A. M. *Combining Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) and Hydrocarbon Reactions in one Reactor*. 186 p. Tese (Tese) — Universität Karlsruhe, 2009.
- SWAIN, P. K.; DAS, L. M.; NAIK, S. N. Biomass to liquid: A prospective challenge to research and development in 21st century. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier Ltd, v. 15, n. 9, p. 4917-4933, 2011.
- TORRENTE-MURCIANO, L. et al. Formation of hydrocarbons via CO₂ hydrogenation – A thermodynamic study. *Journal of CO₂ Utilization*, Elsevier Ltd., v. 6, p. 34-39, 2014.
- VISWANATHAN, J.; GROSSMANN, I. E. Optimal feed locations and number of trays for distillation columns with multiple feeds. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 32, n. 11, p. 2942-2949, 1993.
- VOLL, F. A. P. et al. Thermodynamic analysis of fatty acid esterification for fatty acid alkyl esters production. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 2, p. 781-788, 2011.
- VOSLOO, A. C. Fischer-Tropsch: A futuristic view. *Fuel Processing Technology*, v. 71, n. 1-3, p. 149-155, 2001.
- WALAS, S. M. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Stoneham: Butterworth-Heinemann, 2013.
- WANG, Y. N. et al. Heterogeneous modeling for fixed-bed Fischer-Tropsch synthesis: Reactor model and its applications. *Chemical Engineering Science*, v. 58, n. 3-6, p. 867-875, 2003.
- YAMADA, T. S. *Modelagem e Simulação de um Reator Multitubular em Leito Fixo com Cinética Fischer Tropsch e Catalisador de Cobalto*. 237 p. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 2011.
- YANCY-CABALLERO, D. M.; GUIRARDELLO, R. Thermodynamic simulation of transesterification reaction by Gibbs energy minimization. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 341, p. 12-22, 2013.
- ZHANG, Y. et al. Effect of Water Vapor on the Reduction of Ru-Promoted Co/Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, v. 188, n. 2, p. 281-290, 1999.
- ZIMMERMAN, W. H.; BUKUR, D. B. Reaction kinetics over iron catalysts used for the Fischer-Tropsch synthesis. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 68, n. 2, p. 292-301, 1990.

Apêndices

APÊNDICE A – RESULTADOS OBTIDOS NA VALIDAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO

Tabela 15 – Composição inicial de cada componente de acordo com o banco de dados disponível em [Jaubert, Auaullee e Souvay \(2002\)](#), para validação do modelo termodinâmico no equilíbrio de fases

Condições	T = 288 K e P = 1,01325 bar	T = 367,05 K e P = 32,2 bar
Componentes	Composição inicial (número de mols)	
N ₂	0,0018	0,0035
CO ₂	0,0082	0,0314
CH ₄	0,2292	0,5426
C ₂ H ₆	0,0721	0,0857
C ₃ H ₈	0,0737	0,0572
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0,0158	0,0076
C ₄ H ₁₀	0,0523	0,0245
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	0,0225	0,0075
C ₅ H ₁₂	0,036	0,012
C ₆ H ₁₄	0,0484	0,0153
C ₇ H ₁₆	0,0472	0,026
C ₈ H ₁₈	0,0452	0,0302
C ₉ H ₂₀	0,0407	0,021
C ₁₀ H ₂₂	0,035	0,0174
C ₁₁ H ₂₄	0,0291	0,0136
C ₁₂ H ₂₆	0,0242	0,011
C ₁₃ H ₂₈	0,0199	0,0111
C ₁₄ H ₃₀	0,0174	0,0095
C ₁₅ H ₃₂	0,0202	0,0086
C ₁₆ H ₃₄	0,0139	0,0068
C ₁₇ H ₃₆	0,0121	0,006
C ₁₈ H ₃₈	0,009	0,0056
C ₁₉ H ₄₀	0,0117	0,0051
C ₂₀₊	0,1144	0,0408

Tabela 16 – Predição do equilíbrio de fases para uma mistura de hidrocarbonetos a $T = 288$ K e $P = 1,01325$ bar, utilizando as equações de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong em comparação com dados experimentais obtidos em [Jaubert, Avaullee e Souvay \(2002\)](#)

Componentes	Fração molar - dados experimentais		Fração molar - Eq. PR		Fração molar - Eq. SRK	
	fase vapor (y_i)	fase líquida (x_i)	fase vapor (y_i)	fase líquida (x_i)	fase vapor (y_i)	fase líquida (x_i)
N ₂	0,0041	0,0000	0,0042	0,0000	0,0000	0,0032
CO ₂	0,0182	0,0002	0,0184	0,0005	0,0181	0,0005
CH ₄	0,5177	0,0004	0,5280	0,0036	0,5191	0,0034
C ₂ H ₆	0,1551	0,0061	0,1590	0,0065	0,1565	0,0064
C ₃ H ₈	0,1325	0,0027	0,1424	0,0219	0,1404	0,0217
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0,0231	0,0100	0,0238	0,0097	0,0236	0,0097
C ₄ H ₁₀	0,0660	0,0409	0,0691	0,0396	0,0682	0,0399
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	0,0198	0,0246	0,0172	0,0265	0,0169	0,0269
C ₅ H ₁₂	0,0271	0,0430	0,0225	0,0462	0,0220	0,0469
C ₆ H ₁₄	0,0199	0,0711	0,0107	0,0769	0,0103	0,0781
C ₇ H ₁₆	0,0099	0,0769	0,0033	0,0803	0,0031	0,0815
C ₈ H ₁₈	0,0045	0,0775	0,0010	0,0786	0,0009	0,0797
C ₉ H ₂₀	0,0015	0,0719	0,0003	0,0712	0,0002	0,0722
C ₁₀ H ₂₂	0,0000	0,0628	0,0001	0,0614	0,0001	0,0622
C ₁₁ H ₂₄	0,0000	0,0522	0,0000	0,0511	0,0000	0,0518
C ₁₂ H ₂₆	0,0000	0,0433	0,0000	0,0425	0,0000	0,0430
C ₁₃ H ₂₈	0,0000	0,0357	0,0000	0,0349	0,0000	0,0354
C ₁₄ H ₃₀	0,0000	0,0312	0,0000	0,0305	0,0000	0,0310
C ₁₅ H ₃₂	0,0000	0,0362	0,0000	0,0355	0,0000	0,0359
C ₁₆ H ₃₄	0,0000	0,0249	0,0000	0,0244	0,0000	0,0247
C ₁₇ H ₃₆	0,0000	0,0216	0,0000	0,0212	0,0000	0,0215
C ₁₈ H ₃₈	0,0000	0,0162	0,0000	0,0158	0,0000	0,0206
C ₁₉ H ₄₀	0,0000	0,0210	0,0000	0,0205	0,0000	0,0208
C ₂₀₊	0,0000	0,2053	0,0000	0,2008	0,0000	0,2035

Tabela 17 – Predição do equilíbrio de fases para uma mistura de hidrocarbonetos a $T = 367,05$ K e $P = 32,2$ bar, utilizando as equações de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong em comparação com dados experimentais obtidos em [Jaubert, Auaullee e Souvay \(2002\)](#)

Componentes	Fração molar - dados experimentais		Fração molar - Eq. PR		Fração molar - Eq. SRK	
	fase vapor (y_i)	fase líquida (x_i)	fase vapor (y_i)	fase líquida (x_i)	fase vapor (y_i)	fase líquida (x_i)
N ₂	0,0049	0,0004	0,0049	0,0004	0,0049	0,0004
CO ₂	0,0417	0,0073	0,0401	0,0118	0,0402	0,0122
CH ₄	0,7408	0,0804	0,7382	0,1009	0,7438	0,1011
C ₂ H ₆	0,1079	0,0340	0,1049	0,0423	0,1053	0,0428
C ₃ H ₈	0,0631	0,0435	0,0590	0,0531	0,0589	0,0535
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0,0070	0,0089	0,0110	0,0000	0,0063	0,0103
C ₄ H ₁₀	0,0202	0,0346	0,0189	0,0372	0,0186	0,0374
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	0,0041	0,0155	0,0042	0,0150	0,0041	0,0150
C ₅ H ₁₂	0,0055	0,0271	0,0061	0,0254	0,0059	0,0254
C ₆ H ₁₄	0,0026	0,0448	0,0045	0,0397	0,0043	0,0394
C ₇ H ₁₆	0,0013	0,0835	0,0042	0,0753	0,0039	0,0744
C ₈ H ₁₈	0,0009	0,0985	0,0025	0,0927	0,0023	0,0913
C ₉ H ₂₀	0,0000	0,0700	0,0009	0,0664	0,0008	0,0653
C ₁₀ H ₂₂	0,0000	0,0581	0,0004	0,0558	0,0003	0,0548
C ₁₁ H ₂₄	0,0000	0,0453	0,0002	0,0440	0,0001	0,0431
C ₁₂ H ₂₆	0,0000	0,0367	0,0001	0,0357	0,0001	0,0350
C ₁₃ H ₂₈	0,0000	0,0369	0,0000	0,0361	0,0000	0,0354
C ₁₄ H ₃₀	0,0000	0,0315	0,0000	0,0309	0,0000	0,0303
C ₁₅ H ₃₂	0,0000	0,0288	0,0000	0,0280	0,0000	0,0275
C ₁₆ H ₃₄	0,0000	0,0226	0,0000	0,0222	0,0000	0,0217
C ₁₇ H ₃₆	0,0000	0,0200	0,0000	0,0195	0,0000	0,0192
C ₁₈ H ₃₈	0,0000	0,0188	0,0000	0,0182	0,0000	0,0179
C ₁₉ H ₄₀	0,0000	0,0169	0,0000	0,0166	0,0000	0,0163
C ₂₀₊	0,0000	0,1359	0,0000	0,1329	0,0000	0,1303

APÊNDICE B – RESULTADOS DA FORMAÇÃO DE ÁGUA NO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO PARA A SFT

Tabela 18 – Comportamento da água formada no equilíbrio termodinâmico da SFT na razão molar de H_2/CO na entrada = 1/1 em diferentes temperaturas e pressões

Pressão	10 bar		50 bar		100 bar		200 bar	
Temp. (K)	Frac. molar de H_2O formada	Fases	Frac. molar de H_2O formada	Fases	Frac. molar de H_2O formada	Fases	Frac. molar de H_2O formada	Fases
350	0,17	V	0,17	L	0,17	L	0,17	L
400	0,17	V	0,17	V + L	0,17	V + L	0,17	L
500	0,17	V	0,17	V	0,17	V	0,17	L
600	0,16	V	0,17	V	0,17	V	0,17	V
640	0,15	V	0,17	V	0,17	V	0,17	V

Tabela 19 – Comportamento da água formada no equilíbrio termodinâmico da SFT na razão molar de H_2/CO na entrada = 3/1 em diferentes temperaturas e pressões

Pressão	10 bar		50 bar		100 bar		200 bar	
Temp. (K)	Frac. molar de H_2O formada	Fases	Frac. molar de H_2O formada	Fases	Frac. molar de H_2O formada	Fases	Frac. molar de H_2O formada	Fases
350	0,50	V + L	0,50	V + L	0,50	V + L	0,50	V + L
400	0,50	V + L	0,50	V + L	0,50	V + L	0,50	V + L
500	0,50	V	0,50	V	0,50	V + L	0,50	V + L
600	0,50	V	0,50	V	0,50	V	0,50	V
640	0,49	V	0,50	V	0,50	V	0,50	V

L: fase líquida

V: fase vapor

APÊNDICE C – RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE FT

Tabela 20 – Resultados do balanço de massa e de energia para as correntes e equipamentos do fluxograma do processo de conversão de CO₂ em CO para a SFT

Corrente/ Equipam.	Syngas	Reciclo	Feed	Reator de FT	TC ¹ 1	Flash 1 Corr. Líqu. ²	Flash 1 Corr. Vap. ³	Corr. H ₂	TC 2	REATOR 2	TC 3	Flash 2 Corr. Líqu.	Flash 2 Corr. Vap.	TC 4
Temp (K)	500,0	500,0	500,0	500,0	350,0	350,0	350,0	1073,0	1073,0	1073,0	294,8	294,8	294,8	500,0
Pressão (bar)	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Q (kW)	0,0	0,0	0,0	-1681,2	-140,6	0,0	0,0	0,0	371,4	467,3	-826,1	0,0	0,0	84,7
Composição (kmol/h)														
H ₂ O	0,00	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	23,51	23,51	23,49	0,03	0,03
H ₂	23,94	9,44	33,33	0,00	0,00	0,00	0,00	27,75	0,00	9,44	9,44	0,00	9,44	9,44
CO	27,38	39,28	66,67	7,34	7,34	0,10	7,24	0,00	7,24	39,28	39,28	0,00	39,28	39,28
CO ₂	0,00	0,00	0,00	29,68	29,68	1,90	27,78	0,00	27,78	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₂ H ₆	0,00	0,00	0,00	0,14	0,14	0,01	0,12	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₃ H ₈	0,00	0,00	0,00	0,19	0,19	0,03	0,16	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₄ H ₁₀	0,00	0,00	0,00	0,25	0,25	0,07	0,18	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₅ H ₁₂	0,00	0,00	0,00	0,31	0,31	0,14	0,16	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₆ H ₁₄	0,00	0,00	0,00	0,30	0,30	0,20	0,11	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₇ H ₁₆	0,00	0,00	0,00	0,33	0,33	0,26	0,07	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₈ H ₁₈	0,00	0,00	0,00	0,41	0,41	0,36	0,05	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₉ H ₂₀	0,00	0,00	0,00	0,42	0,42	0,41	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₁₀ H ₂₂	0,00	0,00	0,00	0,37	0,37	0,35	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₁₁ H ₂₄	0,00	0,00	0,00	0,49	0,49	0,48	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₁₂ H ₂₆	0,00	0,00	0,00	0,49	0,49	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TOTAL (kmol/h)	51,3	48,8	100,0	40,7	40,7	4,8	35,9	27,8	35,9	72,2	72,2	23,5	48,8	48,8

¹ TC = Trocador de calor² Corr. Líq. = Corrente da Fase Líquida³ Corr. Vap. = Corrente da Fase Vapor

Anexos

ANEXO A – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DAS ESPÉCIES PURAS

A.1 Energias de Gibbs e entalpias de formação das espécies

Tabela 21 – Energias de Gibbs e entalpias de formação a 298,15 K das espécies

Componente	Fórmula	$\Delta G_{f,i}^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H_{f,i}^\circ$ (kJ/mol)
Água	H ₂ O	-228,42	-241,81
Hidrogênio	H ₂	0	0
Monóxido de Carbono	CO	-137,16	-110,53
Dióxido de Carbono	CO ₂	-394,38	-393,51
Metano	CH ₄	-50,45	-74,52
Etano	C ₂ H ₆	-31,86	-83,82
Propano	C ₃ H ₈	-24,29	-104,68
n-Butano	C ₄ H ₁₀	-16,57	-125,79
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	-8,65	-146,76
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	0,15	-166,92
n-Heptano	C ₇ H ₁₆	8,2	-187,8
n-Octano	C ₈ H ₁₈	16,27	-208,75
n-Nonano	C ₉ H ₂₀	25	-228,86
n-Decano	C ₁₀ H ₂₂	33,3	-249,53
n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	41,25	-270,16
n-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	49,53	-290,79

Fonte: Poling, Prausnitz e O'Connell (2000)

A.2 Constante de Henry para solubilidade em água

Tabela 22 – Constante de Henry para a solubilidade de água¹

Componente	k_H° (mol · kg ⁻¹ · bar ⁻¹) ²	$\frac{d[\ln(k_H)]}{d(1/T)}$ (K) ³
H ₂	0,00078	500
CO	0,00099	1300
CO ₂	0,035	2400
CH ₄	0,0014	1600
C ₂ H ₆	0,0019	2300
C ₃ H ₈	0,0015	2700
C ₄ H ₁₀	0,0012	3100

Fonte: [NIST \(National Institute of Standards and Technology\) \(2017\)](#)

A.3 Propriedades críticas das espécies químicas

Tabela 23 – Propriedades críticas das espécies

Componente	Fórmula	Temperatura crítica, T_C (K)	Pressão crítica, P_C (bar)	Fator acêntrico, ω
Água	H ₂ O	647,14	220,64	0,344
Hidrogênio	H ₂	32,98	12,97	-0,217
Monóxido de Carbono	CO	132,85	93,1	0,045
Dióxido de Carbono	CO ₂	304,12	73,74	0,225
Metano	CH ₄	190,56	45,99	0,011
Etano	C ₂ H ₆	305,32	48,72	0,099
Propano	C ₃ H ₈	369,83	42,48	0,152
n-Butano	C ₄ H ₁₀	425,12	37,96	0,2
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	469,7	33,7	0,252
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	507,6	30,25	0,3
n-Heptano	C ₇ H ₁₆	540,2	27,4	0,35
n-Octano	C ₈ H ₁₈	568,7	24,9	0,399
n-Nonano	C ₉ H ₂₀	594,6	22,9	0,445
n-Decano	C ₁₀ H ₂₂	617,7	21,1	0,49
n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	639	19,8	0,537
n-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	658	18,2	0,576

Fonte: [Poling, Prausnitz e O'Connell \(2000\)](#)

¹
$$\mathcal{H}_i = k_H^\circ \exp \left\{ \frac{d[\ln(k_H)]}{d(1/T)} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\}$$

² k_H° : Constante Henry para solubilidade em água a 298,15 K

³ $\frac{d[\ln(k_H)]}{d(1/T)}$: Constante de dependência da temperatura

A.4 Calor específico das espécies químicas

Tabela 24 – Calor específico para gás ideal das espécies puras¹ - Cp_i^{gi}

Componente	Fórmula	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
Água	H ₂ O	4395	$-4,186 \times 10^{-3}$	$1,405 \times 10^{-2}$	$1,546 \times 10^{-8}$	$6,320 \times 10^{-12}$
Hidrogênio	H ₂	2,883	$3,681 \times 10^{-3}$	$-7,720 \times 10^{-6}$	$-6,920 \times 10^{-9}$	$2,130 \times 10^{-12}$
Monóxido de Carbono	CO	3,912	$-3,913 \times 10^{-3}$	$1,182 \times 10^{-5}$	$1,302 \times 10^{-8}$	$5,150 \times 10^{-12}$
Dióxido de Carbono	CO ₂	3,259	$1,356 \times 10^{-3}$	$1,502 \times 10^{-5}$	$-2,374 \times 10^{-8}$	$1,056 \times 10^{-11}$
Metano	CH ₄	4,568	$-8,975 \times 10^{-3}$	$3,631 \times 10^{-5}$	$-3,407 \times 10^{-8}$	$1,091 \times 10^{-11}$
Etano	C ₂ H ₆	4,178	$-4,427 \times 10^{-3}$	$5,660 \times 10^{-5}$	$-6,651 \times 10^{-8}$	$2,487 \times 10^{-11}$
Propano	C ₃ H ₈	3,847	$5,131 \times 10^{-3}$	$6,011 \times 10^{-5}$	$-7,893 \times 10^{-8}$	$3,079 \times 10^{-11}$
n-Butano	C ₄ H ₁₀	5,547	$5,536 \times 10^{-3}$	$8,057 \times 10^{-5}$	$-1,057 \times 10^{-7}$	$4,134 \times 10^{-11}$
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	7,554	$-3,680 \times 10^{-4}$	$1,185 \times 10^{-4}$	$-1,494 \times 10^{-7}$	$5,753 \times 10^{-11}$
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	8,831	$-1,660 \times 10^{-4}$	$1,430 \times 10^{-4}$	$-1,831 \times 10^{-7}$	$7,124 \times 10^{-11}$
n-Heptano	C ₇ H ₁₆	9,634	$4,156 \times 10^{-3}$	$1,549 \times 10^{-4}$	$-2,007 \times 10^{-7}$	$7,770 \times 10^{-11}$
n-Octano	C ₈ H ₁₈	10,824	$4,983 \times 10^{-3}$	$1,775 \times 10^{-4}$	$-2,314 \times 10^{-7}$	$6,980 \times 10^{-11}$
n-Nonano	C ₉ H ₂₀	12,152	$4,575 \times 10^{-3}$	$2,042 \times 10^{-4}$	$-2,678 \times 10^{-7}$	$1,047 \times 10^{-10}$
n-Decano	C ₁₀ H ₂₂	13,467	$4,139 \times 10^{-3}$	$2,313 \times 10^{-4}$	$-3,048 \times 10^{-7}$	$1,197 \times 10^{-10}$
n-Undecano	C ₁₁ H ₂₄	-0,855	$1,262 \times 10^{-1}$	$-6,911 \times 10^{-5}$	$1,440 \times 10^{-8}$	
n-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	17,229	$-7,242 \times 10^{-3}$	$3,192 \times 10^{-4}$	$4,232 \times 10^{-7}$	$1,702 \times 10^{-10}$

Fonte: Poling, Prausnitz e O'Connell (2000)

A.5 Parâmetros da equação de Antoine

Tabela 25 – Parâmetros da equação de Antoine²

Componente	A	B	C
H ₂ O	5,1156	1687,537	230,17
H ₂	2,9395	66,7954	275,65
CO	3,8191	291,743	267,996
CO ₂	6,8123	1301,679	269,656
CH ₄	3,7687	395,744	266,681
C ₂ H ₆	3,9541	663,72	256,681
C ₃ H ₈	3,9283	803,997	247,04
C ₄ H ₁₀	3,9327	935,773	238,789
C ₅ H ₁₂	3,9779	1064,84	232,014
C ₆ H ₁₄	4,0014	1170,875	224,317
C ₇ H ₁₆	4,0202	1263,909	216,432
C ₈ H ₁₈	4,0508	1356,36	209,635
C ₉ H ₂₀	4,0736	1438,03	202,694
C ₁₀ H ₂₂	4,0685	1495,17	193,858
C ₁₁ H ₂₄	4,0971	1569,57	187,7
C ₁₂ H ₂₆	4,1229	1639,27	181,84

Fonte: Poling, Prausnitz e O'Connell (2000)

$$^1 \frac{Cp_i^{gi}}{R} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4$$

$$^2 \log P^{sat} = A - \frac{B}{C + T - 273,15}$$

P^{sat} [bar] e T [K]